Solvolyse und Isomerisierung von cis- und trans 1-Brom-1-p-anisyl-1-propen

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Rolf Nussbaumer
aus Basel und Hofstetten SO

Basel 1970

Solvolyse und Isomerisierung von cis- und trans 1-Brom-1-p-anisyl-1-propen

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Rolf Nussbaumer
aus Basel und Hofstetten SO

Basel 1970

Teningen/Baden 1970
Heinrich Blum – Offsetdruck

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. C.A. Grob
Dr. Ch. Tamm

Basel, den 20. Januar 1970

Prof. Dr. S. Fallab
Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Laboratorien des Institutes für Organische Chemie der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob ausgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Grob für seine stete Hilfsbereitschaft und sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Meinen Eltern und meiner Frau gewidmet.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	19
3. Synthese der Modellverbindungen	22
4. Präparative Solvolysen	30
5. Kinetische Messungen	37
5. b) Isomerisierung cis ⟶ trans	42
6. Diskussion	46
7. Experimenteller Teil	52
7.1. Synthese der Modellverbindungen	54
7.2. Präparative Solvolysen	60
7.3. Kinetische Messungen	70
7.4. Isomerisierung cis ⟶ trans	78
8. Zusammenfassung	83
9. Literaturverzeichnis	84
10. Curriculum vitae	88

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0005

1. E I N L E I T U N G

Im Gegensatz zu den gut untersuchten Carbenium-Ionen R_3C^+ sind Carbinium-Ionen oder Vinyl-Kationen (1) erst in letzter Zeit bekannt geworden. In diesen befindet sich das kationische Zentrum an einem sp-hybridisierten, d.h. an einem doppelt gebundenen C-Atom.

Vinyl-Kationen (1) bilden sich als Zwischenprodukte bei der elektrophilen Addition an eine Dreifachbindung oder an ein Allen. Sie entstehen auch bei der Dissoziation einer vinylisch gebundenen nukleofugen Gruppe (2).

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' \xrightarrow{H^+} R\text{-}\overset{+}{C}{=}CH\text{-}R' \quad (1)$$

$$R\text{-}CH{=}C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} R\text{-}CH{=}\overset{+}{C}\text{-}CH_3 \quad (1)$$

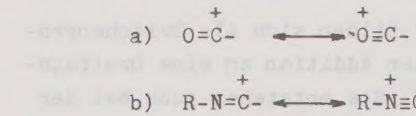
$$R\text{-}\underset{X}{C}{=}CH\text{-}R' \xrightarrow{-X^-} R\text{-}\overset{+}{C}{=}CH\text{-}R' \quad (2)$$

Die Stabilität der Vinyl-Kationen ist grösser als von den meisten Chemikern angenommen wird. Die Reihenfolge ist wahrscheinlich folgendermassen:

$$CH_3\overset{+}{C}H_2 \;>\; \overset{+}{C}{=}C\text{-} \;>\; \overset{+}{C}H_3$$

Vinyl-Kationen sind noch nicht als Spezies mit genügend grosser Lebensdauer in Lösung hergestellt worden, was die Beobachtung mit spektroskopischen Methoden erlauben würde.

Isoelektronische Analoge sind das Acylium-Ion (a) sowie das Nitrilium-Ion (b).

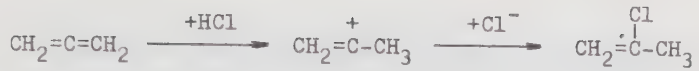


Beide oben erwähnten Ionen sind durch Mesomerie unter Beteiligung der Heteroatome stabilisiert.

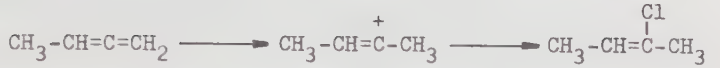
Im folgenden werden die wichtigsten Arbeiten, welche sich mit der intermediären Bildung von Vinyl-Kationen befassen, zitiert.

a) Vinyl-Kationen durch elektrophile Additionen:

JACOBS und JOHNSON [1] untersuchten die elektrophile Addition von HCl an Allen (3), 1,2-Butadien (4) und 3-Methyl-1,2-butadien (5). Bei Allen (3) und 1,2-Butadien (4) erfolgte der elektrophile Angriff des Protons an den endständigen Kohlenstoff der unsubstituierten Doppelbindung, wobei sich ein Vinyl-Kation (1) als Zwischenprodukt bildete. 3-Methyl-1,2-butadien (5) hingegen wurde am mittleren C-Atom protoniert, da das entsprechende tertiäre Carbenium-Ion (7) stabiler ist als das entsprechende Vinyl-Kation (6).

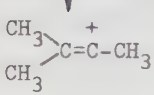


(3) (1)



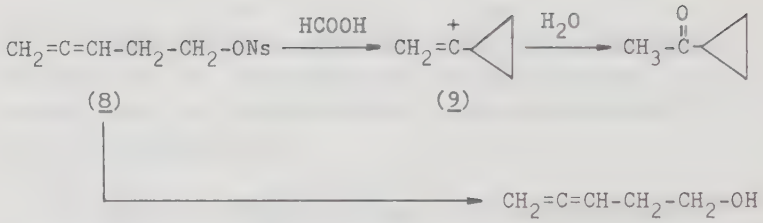
(4) (1) cis und trans

(5) (7)

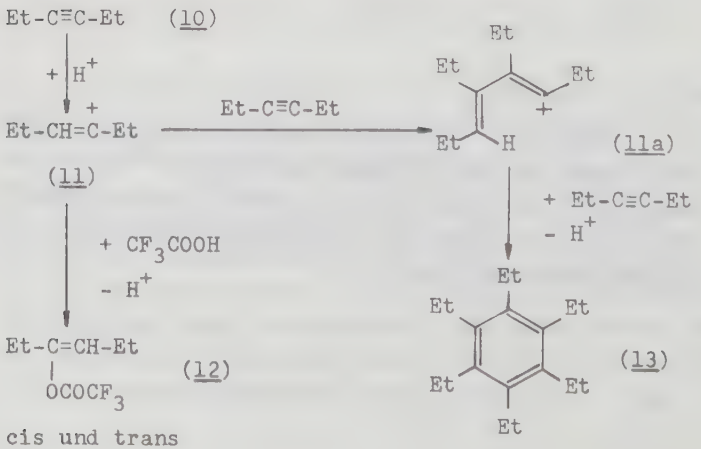


(6)

Ebenfalls sind Cyclisierungen über ein Vinyl-Kation möglich, wie BETRAND und SANTELLI [2] an 5β-Naphtalinsulfonyloxy-1,2-pentadien (8) gezeigt haben. Dieses reagiert über das Cyclopropyl-Vinyl-Kation (9) zum entsprechenden Keton.



Bei der elektrophilen Addition von Trifluoressigsäure an 3-Hexin (10) konnten Peterson und Duddey [3] und [4] das Vinyl-Kation (11) als Zwischenprodukt nachweisen. Das Vinyl-Kation reagierte hauptsächlich mit der Trifluoressigsäure zum cis- und trans-Acetat (12). Bei zunehmender Konzentration des 3-Hexins (10) konnten überdies steigende Mengen Hexaethylbenzol (13) als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Dieses entsteht offensichtlich durch Addition von 11 an 10, wobei sich das Vinyl-Kation (11a) bildet und durch weitere Addition von 10 und Elimination von H^+ zu 13 reagiert.



Bei der mit Schwefelsäure und Essigsäure katalysierten Wasseranlagerung an substituierte Phenylacetylene (14) konnten BOTT, EABORN und WALTON [5] eine Korrelation der RG-Konstanten mit den Brown'schen Substituentenkonstanten σ^+ feststellen.

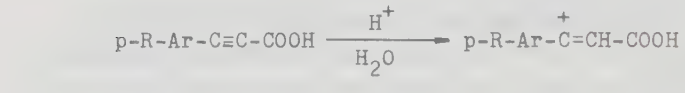
Bei Anwendung der YUKAWA-TSUNO-Gleichung [6], $\log k_{rel} = \rho[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)]$ war die Uebereinstimmung noch besser. Der stark negative p-Wert von -4,3 weist auf ein kationisches Zwischenprodukt (15) hin.

Bei starker Verdünnung wurden als Reaktionsprodukte die entsprechenden Acetophenone (16) in quantitativer Ausbeute erhalten. Die mässige Ausbeute (ca. 64 %) der Reaktion bei präparativer Anwendung führten die Autoren auf eine Polymerisation zurück. Danach sollte das Vinyl-Kation (15) elektrophil an das Phenylacetylen angreifen und so die kationische Polymerisation einleiten.

$$\underset{(14)}{X\text{-}Ar\text{-}C{\equiv}CH} \longrightarrow \underset{(15)}{X\text{-}Ar\text{-}\overset{+}{C}{=}CH_2} \longrightarrow \underset{(16)}{X\text{-}Ar\text{-}COCH_3}$$

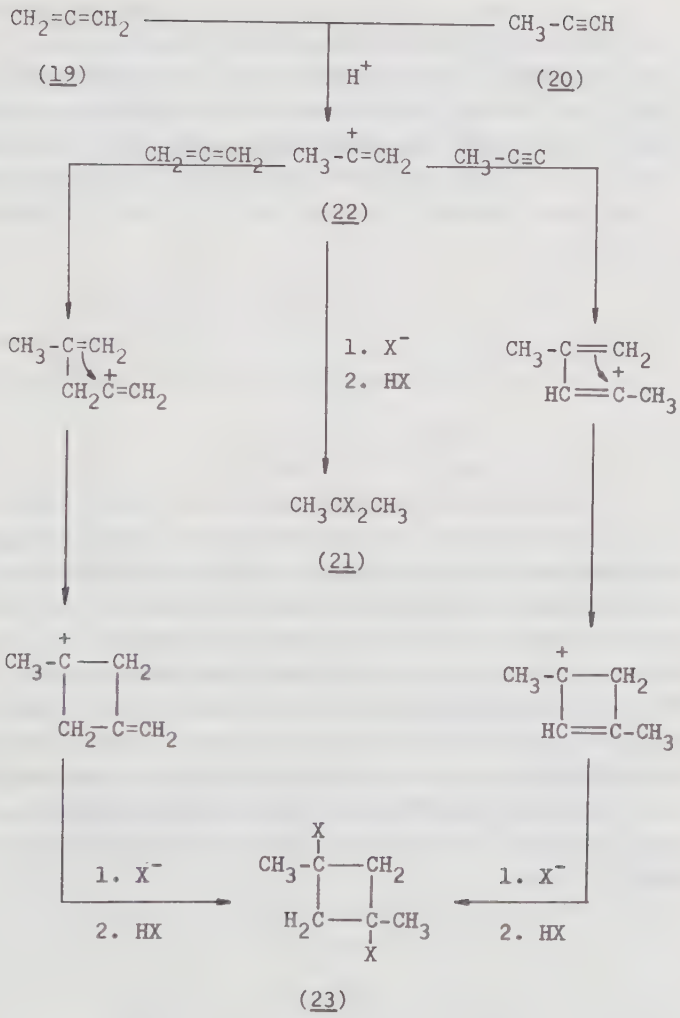
NOYCE, MATESICH, SCHIAVELLI und PETERSON [7) 8)] bestimmten mit Hilfe der Brown'schen Substitutionskonstanten die Hammett'sche Reaktionskonstante der säurekatalysierten Wasseranlagerung an substituierte 3-Phenylpropionsäuren (17). Die stark negative Reaktionskonstante $\rho(-4{,}79)$ zeigt einen hohen Grad an positiver Ladung im Uebergangszustand der Bildung des Kations (18) an. Durch Messung der RG-Konstanten in H_2O/H_2SO_4 und in D_2O/D_2SO_4 wurde der Lösungsmittel-Isotopeneffekt bestimmt (k_H/k_D

= 4). Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im deuterierten Lösungsmittelgemisch zeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine H^+- resp. D^+-Anlagerung ist.



(17) (18)

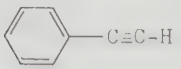
Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an Allen (19) oder Methylacetylen (20) fanden GRIESSBAUM, NAEGELE und WANLESS [9] neben dem normalen Markovnikov-Addukt (21) auch zwei cyclische Produkte, die die Autoren als cis- und trans-1,3-Dihalogen-1,3-dimethylcyclobutan (23) identifizierten. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes nahmen die Autoren ein Vinyl-Kation (22) an, das entweder Allen (19) oder Methylacetylen (20) elektrophil angreift und nach folgendem Schema zu (23) reagiert.


CH2=C=CH2
(19)
CH3-C≡CH
(20)
H+
CH2=C=CH2
CH3-C+=CH2
CH3-C≡C
(22)
1. X-
2. HX
CH3CX2CH3
(21)
1. X-
2. HX
1. X-
2. HX
(23)

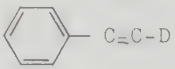
Die säurekatalysierte Wasseranlagerung an substituierte Phenylbenzoylacetylene (24) zeigt nach NOYCE und DE BRUIN [10] eine stark negative Reaktionskonstante ρ von -4,2. Da die RG-Konstante der Hydratation in deuteriertem Lösungsmittel ungefähr um den Faktor 2 abnahm ($k_H/k_D = 2$), muss auch bei dieser Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine H^+- resp. D^+-Anlagerung sein.

(24)

Im Falle der säurekatalysierten Wasseranlagerung an Phenylacetylen (25) konnten NOYCE und SCHIAVELLI [11] den Lösungsmittelisotopeneffekt bestimmen ($k_H/k_D = 2,5$). Sie konnten auch beweisen, dass die Reaktion der allgemeinen Säurekatalyse unterliegt. Bei Anwendung von Tritium-markiertem Losungsmittel wurde ein Austausch des Acetylen-Wasserstoffs beobachtet. Die RG-Konstante der Hydratation von Phenylacetylen-d_1 (26) war um 10 % kleiner. Die Verlangsamung wurde von den Autoren auf eine Kombination von sekundären Isotopeneffekten zurückgeführt.

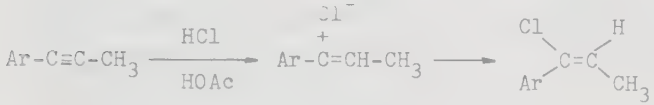


(25)



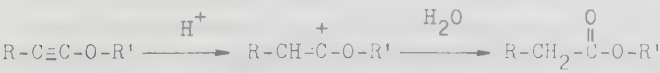
(26)

FAHEY und LEE [12] stellten fest, dass die HCl-Addition an Phenylpropin (27) nach einem bimolekularen Mechanismus über das Vinyl-Kation (28) erfolgt. Da die cis-Addition vorherrschte, muss das Vinyl-Kation (28) als Ionenpaar vorhanden gewesen sein.

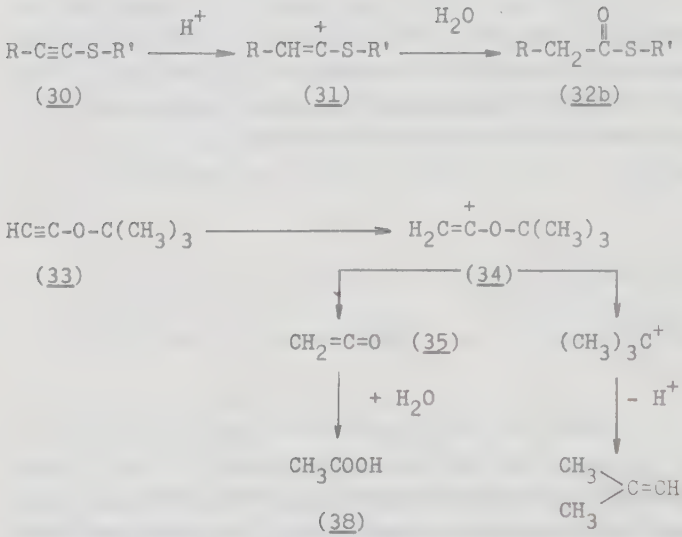


(27) (28)

DRENTH und Mitarbeiter [12] untersuchten in zahlreichen Arbeiten die Wasseranlagerung an Alkinyläther (29) und an Alkinylthioäther (30). Mit Hilfe der Taft'schen Substituentenkonstanten und von Isotopeneffekten konnte die Existenz von Vinyl-Kationen (31), die Heteroatomen benachbart sind, bewiesen werden. Durch Wasseranlagerung resultieren Ester (32a) resp. Thioester (32b). Im Falle des Ethinyl-t-butyl-äthers (33) wurden neben dem entsprechenden Ester noch grössere Mengen Isobuten (37) und Essigsäure (38) gefunden. Drenth und Mitarbeiter begründen dies mit einer Spaltung des Vinyl-Kations (34) zum Keten (35) und zum wesentlich stabileren t-Butyl-Kation (36). Aus dem Keten (35) resultiert durch Wasseranlagerung die Essigsäure und aus dem t-Butyl-Kation durch Proton-Verlust das Isobuten (37).

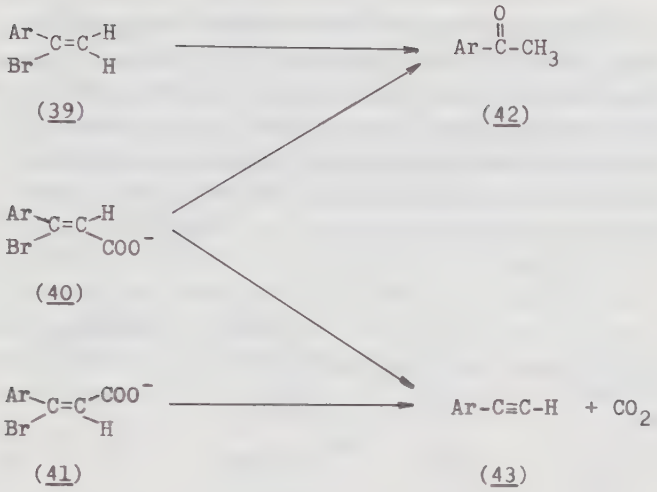


(29) (31) (32a)



b) Vinyl-Kationen durch Ionisation:

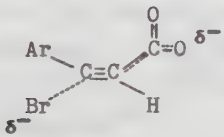
Nach GROB und CSAPILLA [14] verlaufen die Solvolysen von α-Bromstyrol (39) sowie der Anionen von cis-β-Bromzimtsäure (41) und trans-β-Bromzimtsäure (40) in 50-Vol. % Aethanol nach dem kinetischen Gesetz erster Ordnung, wobei das cis-Isomere (41) ca. 1000 mal, das trans-Isomere (40) ca. 10 mal schneller als α-Bromstyrol (39) reagierten. Ferner wurde gefunden, dass α-Bromstyrol (39) vorwiegend Acetophenon (42), trans-β-Bromzimtsäure (40), Acetophenon (42) und Phenylacetylen (43), die cis-β-Bromzimtsäure (41) dagegen ausschliesslich Phenylacetylen (43) lieferte.



Die Autoren deuten diese Resultate folgendermassen:

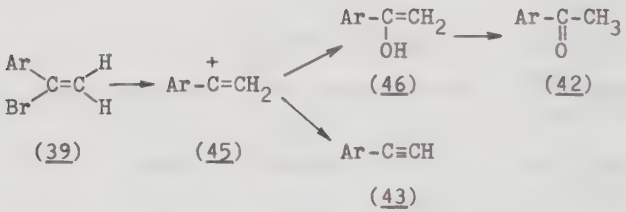
1. Cis-β-Bromzimtsäure (41) fragmentiert in einem synchronen Einschrittprozess mit dem Uebergangszustand (44).

Dieser Mechanismus erklärt die beträchtliche Reaktivitätserhöhung gegenüber α-Bromstyrol (39) und die ausschliessliche Bildung von Phenylacetylen (43).



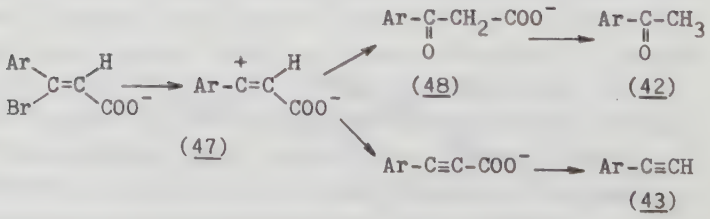
(44)

2. α-Bromstyrol (39) liefert in einem Zweischrittprozess zuerst das digonale Vinyl-Kation (45), welches durch Koordination von Wasser in die Enolform (46) des Acetophenons (42) bzw. durch Eliminierung eines Protons in Phenylacetylen (43) übergehen kann. Die beiden Prozesse entsprechen einer unimolekularen Substitution (S_N1) und Eliminierung (El).



(39) (45) (46) (42) (43)

3. Bei der Solvolyse von trans-β-Bromzimtsäure (40) entsteht vermutlich ebenfalls ein digonales Vinyl-Kation (47), das durch Koordination von Wasser und Decarboxylierung der Ketosäure (48) zu Acetophenon (42) führt. Decarboxylierung des Kations (47) liefert hingegen Phenylacetylen (43).



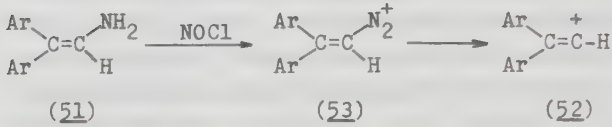
(47) (48) (42) (43)

Bei ihren kinetischen Untersuchungen der Solvolyse von p-substituierten α-Bromstyrolen (49) fanden GROB und CSEH [15] eine starke Abhängigkeit der RG-Konstante vom p-Substituenten. Die Reaktion gehorchte dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und war von der zugesetzten Basenkonzentration unabhängig. Die p-Amino-, p-Methoxy- und p-Acetamino-Derivate reagierten 10^8, 10^4 und 10^3 mal schneller als die p-unsubstituierte Verbindung. Die starke Abhängigkeit der k-Werte von der Grösse des +M-Effektes des p-Substituenten weist auf die intermediäre Existenz eines Vinyl-Kations (50) hin.

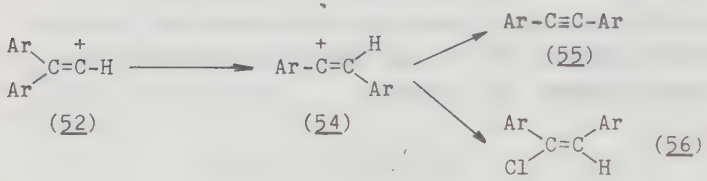
(49) (50)

Bei der Nitrosierung von 2,2-Diphenyl-vinylamin (51) postulierten CURTIN, KAMPMEIER und O'CONNOR [16] das Vinyl-Kation (52) als Zwischenprodukt. Dieses soll sich durch Verlust von Stickstoff aus dem Diazonium-Kation (53) bilden und anschliessend zum stabileren Vinyl-Kation (54) umlagern (Phenylrest direkt am C^+), und dann durch Protonenabspaltung in Diphenylacetylen (55) übergehen. Zu diesem Schluss kamen die Autoren, weil auch noch eine geringe Menge cis- und

trans-1-Chloro-1,2-Diphenylaethylen (56) gefunden wurde.



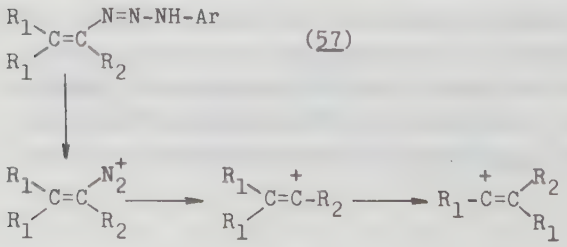
(51) (53) (52)



(52) (54)

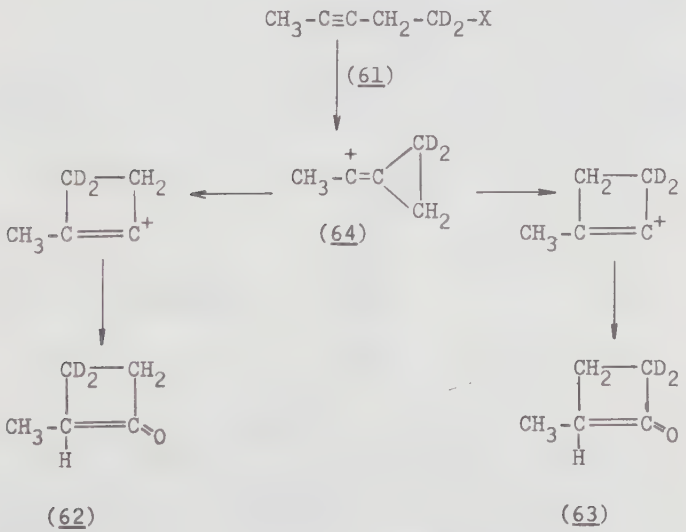
JONES und MILLER [17] behandelten verschiedene Vinyltriazine (57) mit Säuren, um über das entsprechende Diazonium-Kation (58) zum Vinyl-Kation (59) zu gelangen. Dieses lagert sich je nach Art der Substituenten R_1 und R_2 zum Kation (60) um.

Bei R_1= p-Tolyl und R_2= Phenyl, zum Beispiel, erfolgte die Umlagerung zu 20 %.



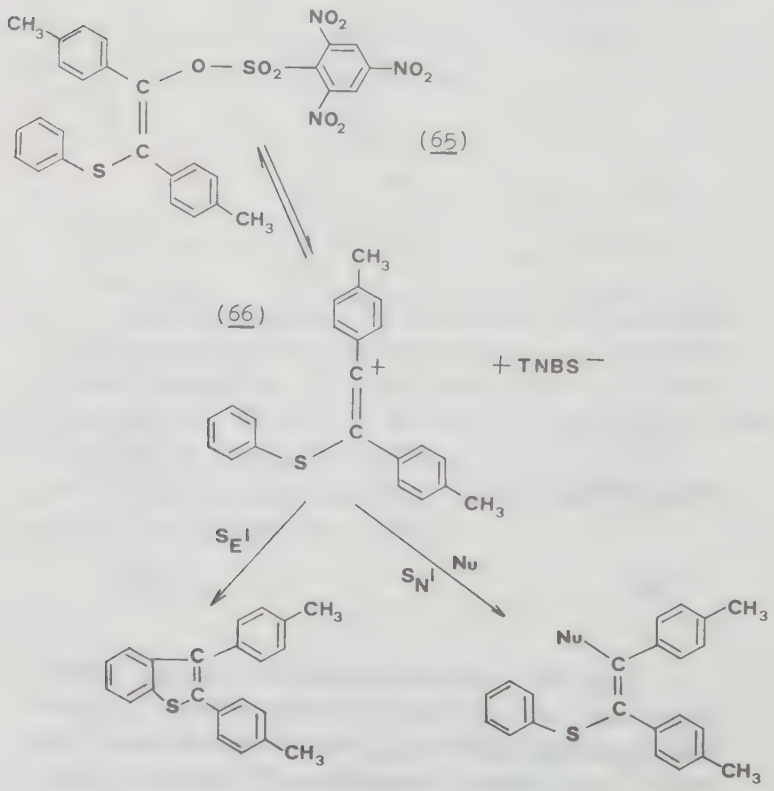
(58) (59) (60)

HANACK und VOTT [18] konnten beweisen, dass die Homopropargyl-Umlagerung über ein Vinyl-Kation verläuft. Solvolyse von Pentin-3-(d_2)-1-yl-1-m-nitrobenzosulfonat (61) in Trifluoressigsäure liefert ein 1:1 Gemisch von 2-Methylcyclobutanon-(d_2)-3 (62) und 2-Methylcyclobutanon-(d_2)-4 (63). Damit ist erwiesen, dass das symmetrische Vinyl-Kation (64) als Zwischenprodukt auftritt und auf den Wegen a und b umlagert.



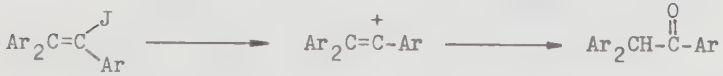
Bei der spontanen und der BF_3-katalysierten Zersetzung von 1,2-Diaryl-2-arylthiovinyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonaten (65) konnten MODENA und TONELLATO [19] ein relativ langlebiges Vinyl-Kation (66)

nachweisen. Eine Erhöhung der Ionenstärke des Lösungsmittels durch Zugabe von $LiClO_4$ bewirkte eine Vergrösserung der RG-Konstante. Ferner tritt in Gegenwart von LiTNBS (Lithium-2,4,6-Trinitrobenzolsulfat) ein Massenwirkungseffekt auf, indem die RG kleiner wurde. In Anwesenheit von ^{35}S-markiertem LiTNBS wurde bei der Solvolyse während einer Halbwertszeit 18 % radioaktiv markierte Säure eingebaut.



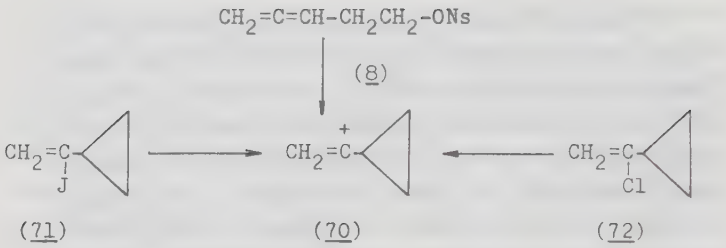
Mehrere Triaryliodaethylene (67) wurden von MILLER und KAUFMANN [20] der Solvolyse in wässrigem Dimethylformamid unterworfen. Die Reaktion, bei welcher sich Jodidionen und Benzhydrylphenylketone (69) bildeten, verlief nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Sie wurde durch Zugabe von Nukleophilen nicht beeinflusst, aber durch Jodidionen verlangsamt. Die RG-Konstante wurde durch Substituenten an der α-Phenylgruppe stark beeinflusst, kaum aber durch Substituenten an der β-Phenylgruppe.

Ferner wiesen die Autoren eine lineare Korrelation zwischen den relativen RG-Konstanten und den Brown'schen Substituentenkonstanten σ^+ nach. Die Hammett'sche Reaktionskonstante ρ hatte einen stark negativen Wert von -3,6, wie bei der Bildung des Vinyl-Kations (68) zu erwarten ist.



(67) (68) (69)

Eine Cyclopropylgruppe kann ein benachbartes kationisches Zentrum stabilisieren [21]. So konnten SHERROD und BERGMANN [22] bei der Solvolyse von 1-Cyclopropyl-1-iodaethylen (71) das Cyclopropylvinyl-Kation (70) nachweisen. Das gleiche Kation (70) wurde von HANACK und BAESSLER [23] durch Solvolyse von 1-Chlor-1-Cyclopropylaethylen (72) und von BERTRAND und SANTELLI [2] durch Behandeln von 5-β-Naphtalinsulfonyl-1,2-pentadien (8) mit Ameisensäure erhalten.



(71) (70) (72)

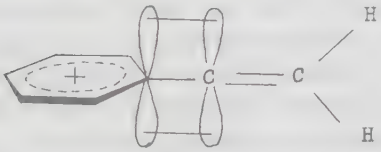
Bei der Solvolyse von Vinyl-trifluormethansulfonat (73) soll nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von STANG und SUMMERVILLE [24] das Vinyl-Kation 74 auftreten. Damit wäre erstmals ein einfaches, nur durch Methylgruppen stabilisiertes Vinyl-Kation nachgewiesen worden.

(73) (74)

2. PROBLEMSTELLUNG

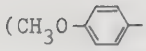
In der oben erwähnten Arbeit von GROB und CSEH [15] über die Solvolyse von α-Bromstyrolen fanden die Autoren eine starke Abhängigkeit der Reaktiongsgeschwindigkeit vom +M-Effekt der p-Substituenten. Dies bedeutet, dass das intermediär auftretende mesomere Vinyl-Kation (75a ⟷ 75b) durch Delokalisation der π-Elektronen des Phenylrestes stabilisiert wird, wobei die elektronenspendende Wirkung eines p-Substituenten mit +M-Effekt noch zusätzlich ins Gewicht fällt. Diese Delokalisation der π- Elektronen kann nur stattfinden, wenn der Phenylrest senkrecht zur Ebene des Doppelbindungsgerüstes steht (76).

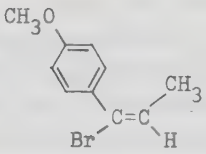
(75a) (75b)



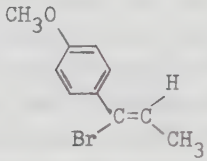
(76)

Nun sollte aber eine Methylgruppe an der Doppelbindung durch ihren positiven induktiven Effekt eine zusätzliche Stabilisierung des entstehenden Vinyl-Kations und damit eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Somit drängte sich die Untersuchung von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I und II) auf.

(CH_3O-  wird im folgenden mit An- abgekürzt).



(I)

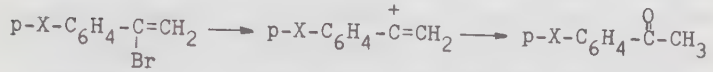


(II)

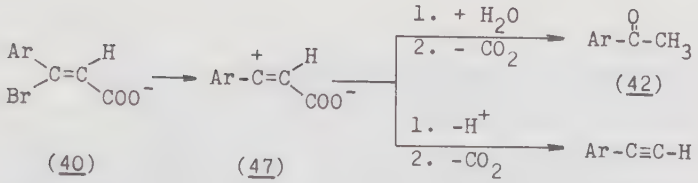
Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des sterischen Verlaufes der Solvolyse dieser beiden Verbindungen in 80 % bzw. 100 %igem Aethanol durch eine sorgfältige Produktanalyse. Es war von besonderem Interesse, wieviel cis- bzw. trans-Enoläther (91) entsteht. Ferner war eine sorgfältige kinetische Untersuchung durchzuführen.

GROB und CSEH [15] erhielten bei der Solvolyse von p-Methoxy-, p-Amino- und p-Acetamino-α-Bromstyrol (49) nur die entsprechenden Ketone (50). Bei der Solvolyse von trans-β-Bromzimtsäure (40) nach GROB und CSAPILLA [14] wurde hingegen sowohl Acetophenon (42) als auch Phenylacetylen (43) erhalten. Wahrscheinlich kann wegen der sterisch hindernden Carboxyl-Gruppe im Vinyl-Kation (47) der Angriff des Wassers nicht mehr so gut erfolgen, sodass als Konkurrenzreaktion Elimination eines Protons eintritt. So dürfte man auch bei der Solvolyse von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I bzw. II) das entsprechende Keton (80) und 1-p-Anisyl-1-propin (86) erwarten, da das intermediär sich bildende Vinyl-Kation (77) dem Kation (47) sehr

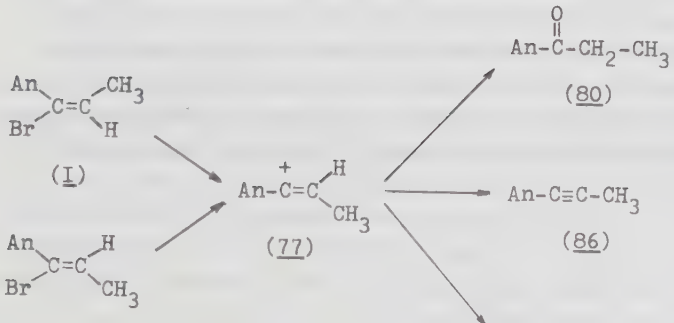
ähnlich ist. Ferner sind sowohl der cis- als auch der trans-Enoläther (91) als Folgeprodukte zu erwarten.



(49) (50) (50a)



(40) (47) (42) (43)



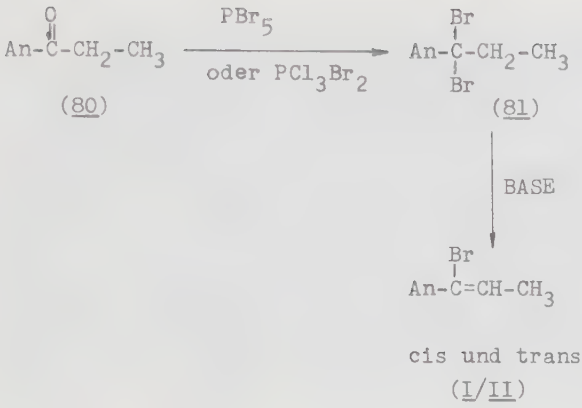
(I) (II) (77) (80) (86) (91)

cis und trans

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Modellsubstanzen I und II zu synthetisieren und eine möglichst genaue Analyse der Reaktionsprodukte in 80 % bzw. 100 %igem Aethenol durchzuführen. Daraus sollten Schlüsse auf den sterischen Verlauf der Reaktion zu erhalten sein. Ferner wurden kinetische Untersuchungen der Solvolysen von I bzw. II in 80 %igem Aethanol durchgeführt, um die Aktivierungsparameter bzw. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und die Reaktionsordnung zu ermitteln.

3. SYNTHESE DER MODELLVERBINDUNGEN

Zur Herstellung des cis- bzw. trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propens (I bzw. II), wurde zuerst versucht, p-Methoxy-propiophenon (80) mit Hilfe von Phosphorpentabromid in 1,1-Dibrom-1-p-anisyl-propan (81) überzuführen. Aus letzterem sollte mittels Base durch Bromwasserstoff-Abspaltung das erwünschte Produkt erhältlich sein. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte aber nur Ausgangsmaterial (80) isoliert werden. Auch die Reaktion von p-Methoxypropiophenon mit Phosphortrichloriddibromid [25] verlief ohne Erfolg.

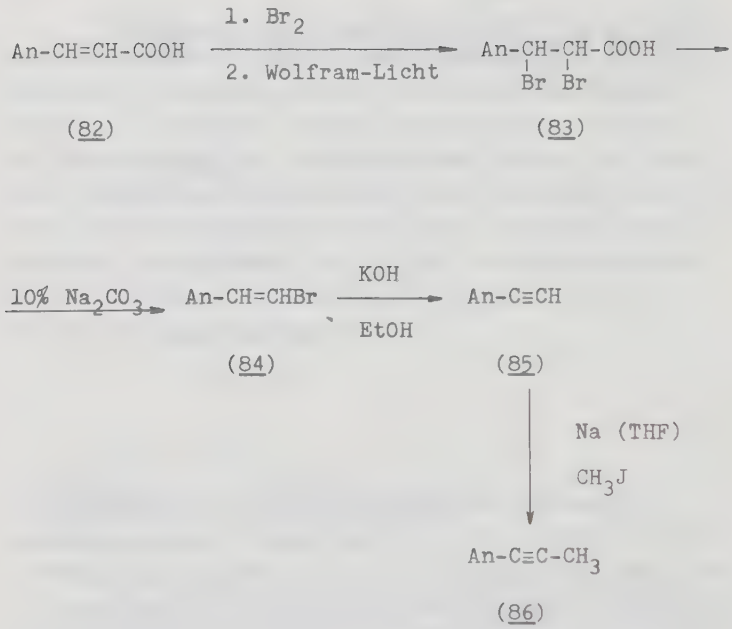


(80) (81)

cis und trans
(I/II)

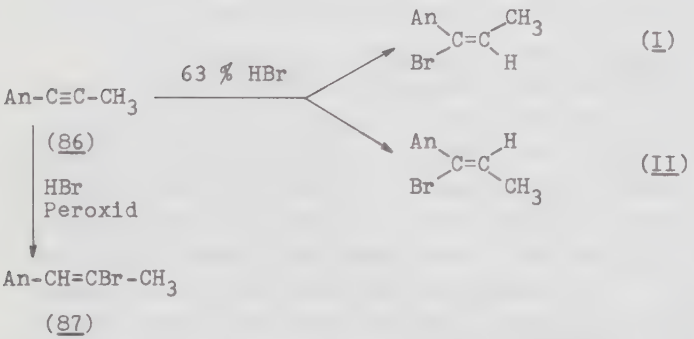
Folgender Syntheseweg führte zu einer befriedigenden Ausbeute an cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen: Nach Manchot [26] wurde p-Methoxy-zimtsäure (82) durch Anlagerung von Brom unter Bestrahlung mit Wolfram-Licht [27] in die α,β-Dibrom-p-Methoxy-Zimtsaure (83) überführt. Aus dieser Verbindung resultierte durch Fragmentierung mittels 10 %iger Soda das β-Bromstyrol (84).

Durch Behandeln des β-Bromstyrols mit aethanolischer Kalilauge gelangte man schliesslich zum bekannten p-Methoxy-phenylacetylen (85). Das zur Herstellung der Verbindungen I und II benötigte 1-p-anisyl-1-propin (86) wurde durch eine Modifikation des Verfahrens von VO-QUANG YEN [28] aus dem oben erwähnten p-Methoxy-phenylacetylen hergestellt. Letzteres ergab mit pulverisiertem Natrium in trockenem Tetrahydrofuran das Natriumacetylid, das mit Methyljodid glatt die gewünschte Verbindung 86 ergab.



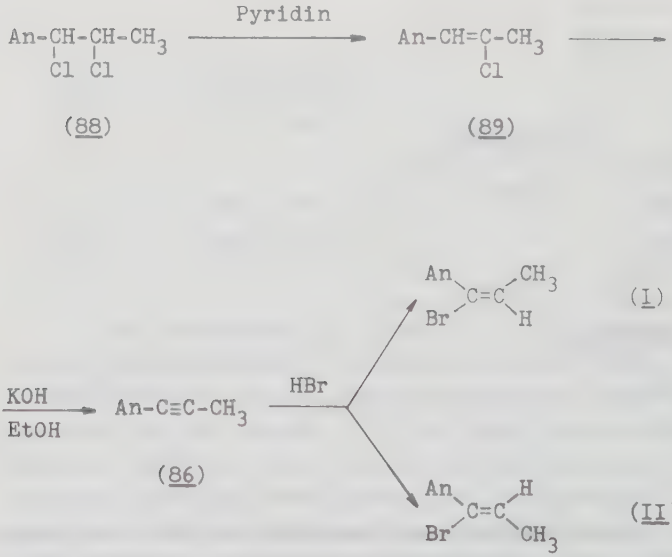
Die Verbindung 85 ist wegen ihrer Acetylenbanden im IR-Spektrum bei 2210 und 3310 cm^{-1} gut zu identifizieren. Das NMR-Spektrum zeigt das Singlett des Acetylen-Protons bei δ = 2,83 ppm. Beim 1-p-Anisyl-1-propin hingegen fehlt im IR-Spektrum die oben erwähnten Banden der Dreifachbindung, hingegen tritt bei 1380 cm^{-1} die Bande der endständigen Methylgruppe in Erscheinung. Im NMR-Spektrum erscheint das Singlett der p-Methoxy-Gruppe bei δ = 3,72 ppm und das Singlett der endständigen Methylgruppe bei δ=1,98 ppm.

Die Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an 1-p-Anisyl-1-propin (86) zum gewünschten cis- bzw. trans-1-Bromo-1-p-anisyl-1-propen (I bzw. II) in Diaethyläther gelang nur teilweise, da schon geringe Spuren von Aether-peroxiden eine Anti-Markovnikov-Addition zum 2-Brom-1-p-anisyl-1-propen (87) bewirken. Die Herstellung eines Gemisches von I und II gelang schliesslich in 95 % Ausbeute (gaschromatographisch bestimmt) durch Anlagerung von 63 %iger wässriger Bromwasserstoffsäure an 1-p-Anisyl-1-propin (86).



Im IR-Spektrum des Gemisches von cis- und trans-Bromid (I + II) erscheint die Bande der dreifach substituierten Doppelbindung bei 785 cm^{-1}.

Als weitere Möglichkeit zur Synthese der Verbindungen I und II bot sich eine Vorschrift von HOBDAY und SHORT [29] an, nach welcher 1,2-Dichlor-1-p-anisyl-propan (88) mittels Pyridin in 2-Chlor-1-p-anisyl-1-propen (89) überführt und aus letzterem in der Folge mit aethanolischer Kalilauge 1 Mol HCl abgespalten wird. An das daraus resultierende 1-p-Anisyl-1-propin (86) wird schliesslich ein Mol Bromwasserstoffsäure addiert, so dass man zu dem Gemisch der cis- und trans-Verbindungen I und II gelangt.



Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass die Arbeitsvorschrift von HOBDAY und SHORT [29] äusserst ungenau gehalten ist. So verläuft zum Beispiel die Eliminierung von HCl aus 2-Chlor-1-p-anisyl-1-propen (89) mit der vorgeschriebenen Menge aethanolischer Kalilauge nicht quantitativ. Zudem gelingt die Trennung von (89) und dem neu entstandenen 1-p-Anisyl-1-propin (86) nur unvollständig. Ein Beweis dafür ist, dass die Autoren bei der Verbrennungsanalyse von 86 statt des berechneten Wertes von 6,8 % H einen Wert von 7,3 % H angeben. Ferner ist die Addition von Bromwasserstoffsäure an 86 gar nicht beschrieben. Damit fehlen auch Angaben über die physikalischen Eigenschaften des cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propens, obwohl in der Einleitung gesagt wird, dass diese Verbindung hergestellt worden sei.

Da die destillative Trennung von 2-Chlor-1-p-anisyl-1-propen (89) und 1-p-Anisyl-1-propin (86) sehr schwierig war, lag es auf der Hand, nach einer besseren Trennungsmethode zu suchen. Dies gelang dann auch einwandfrei mit einer 1 Meter langen Drehbandkolonne. Der Siedepunkt von 86 lag etwa 6° C unter dem in der Literatur beschriebenen. Das Destillationsprodukt war mit dem nach der Methode MANCHOT [26] resp. VO-QUANG YEN [28] hergestellten 1-p-Anisyl-1-propin (86) identisch. Ferner konnte aus dem 1,2-Dichlor-1-p-anisyl-propan (88) bereits durch Destillation [30] 1 Mol HCl abgespalten werden, was eine bequemere Herstellung des 2-Chlor-1-p-anisyl-1-propens erlaubte.

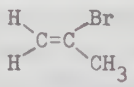
Das Verhältnis der durch Addition von Bromwasserstoffsäure an 1-p-Anisyl-1-propin (86) erhaltenen cis- und trans-Isomeren von 1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I bzw. II) beträgt etwa 55:45 (gaschromatographisch festgestellt). Sie wurden durch präparative Gaschromatographie auf einer SE 52 - Säule getrennt.

Das so erhaltene trans Isomere II (Smp. 12 - 13° C) zersetzte sich beim Stehenlassen an der Luft und bei Raumtemperatur innert etwa 30 Min. Unter Stickstoff und bei einer Temperatur von -10° C liess es sich eine gewisse Zeit aufbewahren. Das cis-Isomere I zersetzte sich etwas langsamer. Aus diesem Grund wurde die für eine Untersuchung benötigte Menge I bzw. II jeweils durch präparative Gaschromatographie aus einem frisch hergestellten Gemisch von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen abgetrennt.

Die Ermittlung der Konfiguration des cis- und trans-Bromids I bzw. II erfolgte mittels der NMR-Spektren auf Grund der beim 2-Bromopren (90) gefundenen chemischen Verschiebungen. Dort zeigt das cis zum Brom-Atom stehende vinylische Proton ein Signal, das bei einem um 0,2 ppm tieferen Feld liegt als das Signal des trans-ständigen Protons [31) 32)].

$\delta = 5{,}52$

$\delta = 5{,}33$

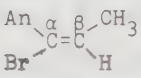


(90)

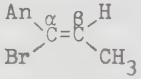
Das NMR-Spektrum der cis Verbindung I zeigt ein Quadruplett bei $\delta = 6{,}11$ ppm für das Vinyl-Proton in β-Stellung und ein Dublett bei $\delta = 1{,}65$ ppm für die β-Methyl-Gruppe. Beim trans-Isomeren II sind die beiden Signale vertauscht, d.h. das Quadruplett für das β-Vinyl-Proton erscheint bei $\delta = 6{,}07$ ppm und das Dublett der β-Methylgruppe bei $\delta = 1{,}90$ ppm. Im Spektrum der cis-Verbindung I ist das Signal des Vinylprotons um 0,04 ppm nach tieferem Feld verschoben. Die obige Zu-

ordnung ist im Einklang mit der unten erwähnten Isomerisierung des cis-Isomeren I zum stabileren trans-Isomeren II.

Diese Zuordnung wird durch die Tatsache bestätigt, dass das UV-Maximum der trans-Verbindung II bei 263 nm liegt, während dasjenige der cis-Verbindung I bei 243 nm erscheint. Der Extinktionskoeffizient von II beträgt 14500, derjenige von I hingegen hat den Wert 12600.



(I)



(II)

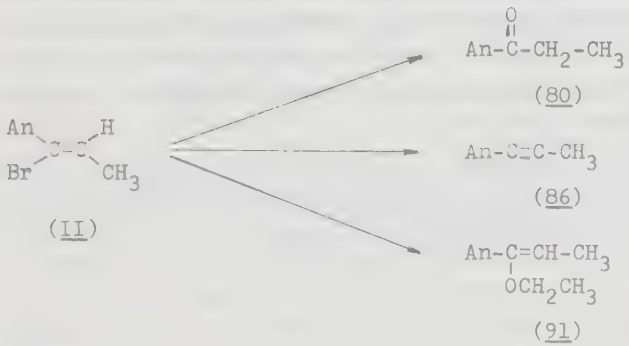
Bei der cis-Verbindung I ist die coplanare Anordnung der Doppelbindung und des Benzolringes wegen der sterischen Hinderung zwischen der β-Methylgruppe und dem Anisyl-Rest gestört. Dies hat zur Folge, dass das Absorptionsmaximum von I nach kleinerer Wellenlänge verschoben wird. Das berechnete Maximum für 1-Brom-1-p-anisyl-1-propen liegt bei 264 nm, was mit dem für die trans-Verbindung II gefundenen Wert praktisch übereinstimmt.

4. PRAEPARATIVE SOLVOLYSEN :

Die Modellverbindungen I und II wurden in etwa 10^{-1} molarer Lösung in 80 %- bzw. 100 %igem Aethanol während 10 bzw. 8 Halbwertszeiten unter Zusatz von 1 bis 5 Moläquivalenten Triaethylamin solvolysiert. Wird die entstehende Bromwasserstoffsäure nicht durch Base abgefangen, so kann sie Sekundärreaktionen eingehen oder auslösen. Die Verbindungen I und II wurden in 80 %igem Aethanol bei 110° C sowie in 100 %igem Aethanol bei 140° C solvolysiert.

Bei der Solvolyse von trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) in 80 % bzw. 100 %igem Aethanol wurden unter Zusatz von 2 bis 5 Aequivalenten Triaethylamin immer folgende drei Produkte gebildet (vgl. Tabelle 1): 1) p-Methoxy-propiophenon (80), 2) 1-p-Anisyl-1-propin (86) und 3) 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91). Die Identität der Produkte wurde durch spektroskopische Vergleiche bzw. Vergleiche der Retentionszeiten in der Gaschromatographie mit authentischen Substanzen bewiesen. Ferner wurden die Verbindungen 80 und 86 durch präparative Gaschromatographie getrennt und einer Verbrennungsanalyse unterworfen. Der Enoläther 91 konnte nur zusammen mit dem Keton 80 gaschromatographisch abgetrennt werden. Zum Zweck eines spektroskopischen Vergleiches wurde der Versuch unternommen, durch Addition von EtOH an 1-p-Anisyl-1-propin (86) den Enoläther 91 zu erhalten. Diese Reaktion lieferte aber ein aus 3 Produkten bestehendes Gemisch. Im NMR-Spektrum dieses Gemisches wurden unter anderem die gleichen Signale gefunden, die dem aus der präparativen Solvolyse erhaltenen Enoläther 91 zugeordnet wurden. Die Konfiguration von 91 konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Die quantitative Zusammensetzung des Solvolysengemisches wurde gaschromatographisch bestimmt.



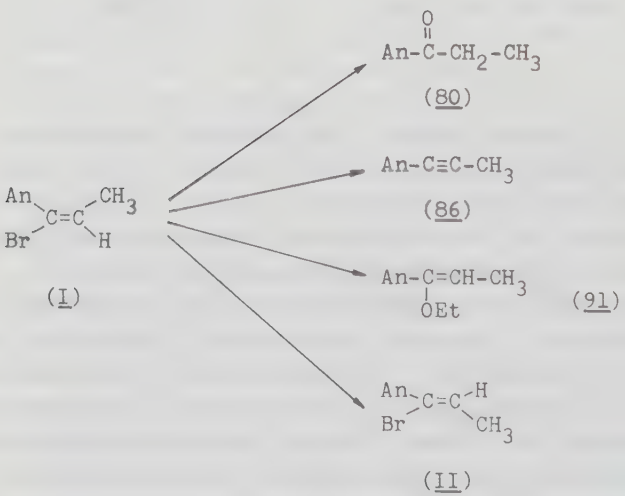
Bei Zusatz von nur 1 Moläquivalent Triaethylamin wurde hingegen kein 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91) erhalten. Dies ist dadurch erklärbar, dass das während der Reaktion aus Triaethylamin und Bromwasserstoffsäure entstehende Triaethylamin-hydrobromid als Brönsted-Säure den entstehenden Enoläther 91 in das entsprechende Keton überführt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit verringerte im allgemeinen die Ausbeute an Enoläther 91 zugunsten des Ketons 80. Bei Verwendung von Calciumkarbonat als Base wird im Verlauf der Reaktion CO_2 frei, das mit Wasser als Säure wirkt. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass GROB und CSEH [15] bei der Solvolyse von α-Bromstyrolen unter Verwendung von $CaCO_3$ keinen Enoläther gefunden haben.

Eine Erhöhung der Konzentration an Triaethylamin bei der Solvolyse der trans-Verbindung II ergab daher eine Zunahme von 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91) auf Kosten des p-Methoxy-propiophenons (80). Eine Uebersicht über die

Solvolysenprodukte von II mit zunehmender Basenkonzentration ist in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

Bei der Solvolyse von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) in 80 % bzw. 100 %igem Aethanol wurden unter Zusatz von 1 bis 5 Moläquivalenten Triaethylamin immer folgende vier Produkte gebildet (vgl. Tabellen 1 und 2):

1) p-Methoxy-propiophenon (80), 2) 1-p-Anisyl-1-propin (86), 3) 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91) und 4) trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen.



Hier spielen die gleichen Faktoren mit wie bei der Solvolyse der trans-Verbindung II, d.h. mit steigender Basenkonzentration erhält man auf Kosten des p-Methoxy-propiophenons (80) mehr Enoläther 91. (vgl. Tab. 1 und 2). Bei der Solvolyse der cis-Verbindung I in Gegenwart von 1 Moläquivalent Triaethylamin entstehen im Gegensatz zum trans-Isomeren II grössere Mengen Enoläther 91. Dies kann mit der ca. acht Mal längeren Reaktionsdauer des trans-Isomeren II erklärt werden. Neu ist hier die Isomerisierung der cis-Verbindung I zur trans-Verbindung II. Nach 10 Halbwertszeiten resultieren aus der Reaktionslösung der cis-Verbindung I (in 80 % bzw. 100 %igem Aethanol und in Gegenwart von 1 bis 5 Moläquivalenten Triaethylamin) immer ca. 14 % der trans-Verbindung II. Ein Mechanismus für diese Isomerisierung wird im Kapitel 7 (Diskussion) vorgeschlagen.

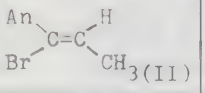
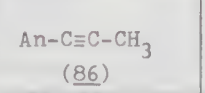
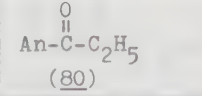
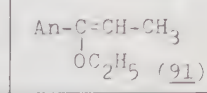
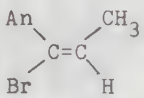
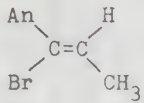
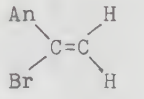
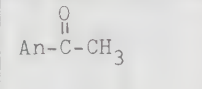
Auch hier wurde die Identität der Solvolyseprodukte durch Verbrennungsanalyse bzw. gaschromatographische und spektroskopische Vergleiche mit authentischen Substanzen bewiesen. Die quantitative Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde gaschromatographisch bestimmt.

Ursprünglich wurde erhofft, bei der Solvolyse von I bzw. II in 100 %igem Aethanol ein Gemisch von cis- und trans-1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91) zu erhalten. Es wurde aber nur ein Isomeres von 91 gefunden und zwar bei der trans-Verbindung II viel weniger als bei der cis-Verbindung I. Dies ist eine Folge der acht mal kürzeren Reaktionsdauer der cis-Verbindung I. Es war nicht möglich zu bestimmen, ob es sich um das

cis- oder trans-Isomere von 91 handelte. Ferner sind beim Arbeiten mit "super dry" Aethanol Spuren von Wasser nicht ausgeschlossen, womit die Bildung von p-Methoxy-propiophenon (80) erklärbar ist (vgl. Tab. 2).

TABELLE 1

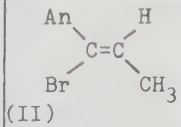
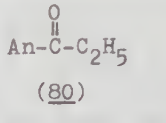
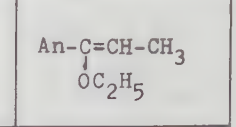
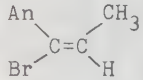
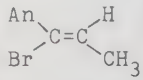
Reaktionsprodukte (in %) von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen und p-Methoxy-α-Bromstyrol in 80-Vol. % Aethanol.

	Temp. (°C)	Aequ. Et_3N	 (II)	 (86)	 (80)	 (91)
 (I)	110	1	14	22	34	30
		2	15	20	37	28
		3	15	20	30	35
		5	15	23	21	41
 (II)	110	1	-	15	85	-
		2	-	23	49	28
		3	-	24	40	36
		5	-	29	38	33
 a)	120	1,5 Aequ. $CaCO_3$			 100	

a) nach Cseh [15]

TABELLE 2

Reaktionsprodukte (in %) von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen in 100 % Aethanol

	Temp. (°C)	Aequ. Et_3N	 (II)	An-C≡C-CH_3 (86)	 (80)	
 (I)	140	1	13	41	46	-
		3	13	56	12	19
		5	15	55	7	23
 (II)	140	1	-	61	39	-
		3	-	60	37	3
		4	-	60	36	4
		5	-	59	37	4

5. KINETISCHE MESSUNGEN

Bei der Solvolyse der Modellsubstanzen in 80 %-igem Aethanol [33] in Gegenwart von Triaethylamin entstehen neben Neutralkörpern, die die Leitfähigkeit der Lösung nicht beeinflussen, Ammonium- und Bromidionen, wodurch eine Leitfähigkeitsänderung hervorgerufen wird. Sofern die Ionenkonzentration genügend klein ist, ist diese direkt proportional der Leitfähigkeit einer Lösung [34].

Die Aenderung der Produktkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit wurde daher bei der Modellverbindung I durch automatische, kontinuierliche Registrierung der Leitfähigkeit der thermostatisierten Solvolysenlösung gemessen. Aus der zeitlichen Aenderung der Leitfähigkeitswerte wurden nach der Methode von ROSEVEAR [35] die RG-Konstanten erster Ordnung berechnet:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \cdot \log \frac{\Lambda_\infty - \Lambda_o}{\Lambda_\infty - \Lambda_t} \quad (\sec^{-1})$$

Λ_∞ = Leitfähigkeit nach Beendigung der Reaktion

Λ_o = Leitfähigkeit zu einer (willkürlich) gewählten Zeit $t = 0$

Λ_t = Leitfähigkeit zur Zeit t

Jede Messung wurde mindestens zweimal durchgeführt und durch Kontrollmessungen wurde bewiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit tatsächlich unabhängig von der Basenkonzentration war.

Die RG-Konstanten der weniger reaktiven Modellsubstanz II wurden durch potentiometrische Titration der entstandenen Bromidionen mit Silbernitrat nach folgender Formel bestimmt:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \cdot \log \frac{a}{a - x} \quad (\sec^{-1})$$

x = Verbrauch an Silbernitrat in ml zur Zeit t

a = die noch umzusetzende Substanzmenge zur (willkürlich) gewählten Zeit t = 0 in ml Silbernitrat.

Die RG-Konstanten wurden bei 3 Temperaturen gemessen. Mittels folgender Gleichung wurde die Aktivierungsenergie E^* berechnet (92)

$$(92) \quad \frac{\log k_2}{\log k_1} = \frac{E^*}{2{,}303 \cdot R} \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Der Stossfaktor A wurde mittels der Arrhenius-Gleichung (93) berechnet

$$(93) \quad \text{Log } A = \log k + \frac{E^*}{2{,}303 \cdot R \cdot T}$$

Aus diesen Werten wurde mit der Arrhenius-Gleichung die RG-Konstante auf bestimmte Temperaturen extrapoliert.

Für die Berechnung der Aktivierungsentropie S^* wurde eine Formel von Streitwieser [36] benutzt (94), die direkt aus der Theorie der absoluten RG folgt:

$$(94) \quad S^* = 4{,}573 \cdot (\log A - \log T) - 49{,}203$$

Die Aktivierungsenthalpie H^* berechnet sich nach folgender Formel:

$$H^* = E^* - RT$$

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tabelle 3 auf Seite 41 zusammengefasst. Diese erhält zum Vergleich noch die kinetischen Daten von p-Methoxy-α-Bromstyrol nach GROB und CSEH [15].

Verfolgt man die Solvolyse des cis-Isomeren I während längerer Zeit, so stellt man ein Absinken der k-Werte fest. Dies ist eine Folge der Isomerisierung von I zu II. (Vgl. Kapitel 5b). Für die Berechnung der k-Werte der cis-Verbindung I wurde die Reaktion nur während 3 Halbwertszeiten verfolgt und der Endwert nicht experimentell, sondern rechnerisch nach folgender Formel erhalten:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_1 + \frac{(\Lambda_2 - \Lambda_1)^2}{2\Lambda_2 - (\Lambda_1 + \Lambda_3)}$$

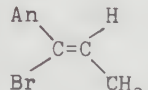
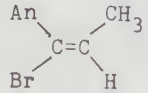
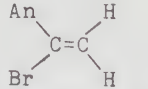
$\Lambda_1\Lambda_2\Lambda_3$= Leitfähigkeit zur Zeit t_1 bzw. t_2 bzw. t_3

Ferner gilt: $t_2 - t_1 = t_3 - t_2$

Die RG-Konstanten wurden nach der auf S. 37 aufgeführten Formel berechnet. Bei den Messungen der cis-Verbindung I bei 90 und 100° C wurde während der ersten 3 Halbwertszeiten kein Absinken der k-Werte festgestellt. Bei 110° C ist ein leichter Trend zu kleineren k-Werten feststellbar. Bei der titrimetrischen Messung der RG der cis-Verbindung I während 30 Halbwertszeiten wurde die Messung nach einer Halbwertszeit begonnen. Der so erhaltene Anfangswert von k (Verbrauch ml $AgNO_3$ zur Zeit t = 0) ist aber wegen der Isomersisierung zu klein. Die Berechnungen verdeutlichen daher wohl das Absinken der RG-Konstanten, liefern aber keine verbindlichen k-Werte.

TABELLE 3

RG-Konstante erster Ordnung in 80-Vol.% Aethanol, c = ca. 10^{-2} M (titrimetrisch) und ca. 10^{-3} M (konduktometrisch) in Gegenwart von 1 Molaequivalent Triaethylamin.

	Temp. (°C)	k (sec^{-1})	k_{rel} 110°	E* Kcal/Mol	S* cal/Mol·Grad	H* Kcal/Mol	Log A
 (II)	110	$7,92 \cdot 10^{-5}$	1	22,31	-21,53	21,55	8,57
	120	$1,67 \cdot 10^{-4}$					
	130	$3,39 \cdot 10^{-4}$					
 (I)	90	$1,07 \cdot 10^{-4}$ a)					
	100	$2,59 \cdot 10^{-4}$ a)					
	110	$6,56 \cdot 10^{-4}$ a)	8,29	25,05	-10,20	24,29	11,09
	100	$3,60 \cdot 10^{-5}$ b)					
	110	$1,02 \cdot 10^{-4}$ b)	1,29	27,8	-6,71	27,04	11,87
	120	$2,40 \cdot 10^{-4}$ b)					

a) während 3 Halbwertszeiten gemessen. Nach dieser Zeit beginnen die Konstanten wegen der Isomerisierung merklich zu fallen.

b) nach Cseh [15]

5b. ISOMERISIERUNG VON I ⟶ II:

Als ein Beweis für die Isomerisierung von I zu II wurde auch das Absinken von k_{cis} zu k_{trans} während der Solvolyse der cis-Verbindung I über 30 Halbwertszeiten gewertet. Dies konnte gut verfolgt werden, da k_{cis} ca. 8 mal grösser ist als k_{trans}. Dieses Absinken bedeutet nichts anderes, als dass während der Solvolyse aus Verbindung I zu einem gewissen Teil die Verbindung II gebildet wird, was sich natürlich in der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar macht (vgl. Tab. 12 S. 79).

T A B E L L E 4

Solvolyse von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) in 80 % Aethanol während 30 Halbwertszeiten und in abs. Aethanol während 10 Halbwertszeiten.

Vol. % EtOH	Temp. ° C	Anzahl Halbwertszeiten	k_{cis}	k_{trans}	während der Solvolyse gemessene k-Werte
80	120	30	$15{,}2\cdot10^{-4}$ a)	$1{,}67\cdot10^{-4}$	$9{,}6\cdot10^{-4}$ bis $1{,}9\cdot10^{-4}$
100	130	10	$2\cdot10^{-4}$ b)	$2\cdot10^{-5}$ a)	$1{,}8\cdot10^{-4}$ bis $3{,}5\cdot10^{-5}$
	140	10	$5\cdot10^{-4}$ b)	$5\cdot10^{-5}$ a)	$5{,}0\cdot10^{-4}$ bis $9{,}0\cdot10^{-5}$
	150	10	$1\cdot10^{-3}$ b)	$1\cdot10^{-4}$ a)	$7{,}8\cdot10^{-4}$ bis $2{,}1\cdot10^{-4}$

a) extrapolierter Wert (vgl. Tab. 12)

b) geschätzte Werte

Direkte Messung der Isomerisierungsgeschwindigkeit:

Eine Lösung von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) wurde in wasserfreiem Xylol auf 140° C erwärmt. Nach ca. 10 Std. wurde festgestellt, dass erst ca. 4 % der cis-Verbindung (I) zur trans-Verbindung (II) isomerisiert waren. Danach wurde das höher siedende Nitrobenzol als Lösungsmittel gewählt, dessen Ionisierungsvermögen ungefähr im Bereich des Aethanols liegt. Eine Lösung von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) wurde dann in diesem Lösungsmittel auf 150° C (bzw. 160 und 170° C) erwärmt. Nach gewissen Zeitintervallen t wurde eine Probe herausgenommen und die gebildete Menge trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) gaschromatographisch bestimmt *). Die Isomerisierungsgeschwindigkeit berechnet sich wie folgt: [37) 47) 48)]

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})\, t \qquad (a)$$

x_e = Konzentration von II im Gleichgewichtszustand

x = Konzentration von II zur Zeit t

Der Wert $(k_1 + k_{-1})$ wurde anhand dieser Gleichung durch Auftragen von $\log \frac{x_e}{x_e - x}$ gegen die Zeit t graphisch erhalten.

*) Auf die gleiche Weise wurde das Verhältnis von I zu II im Gleichgewichtszustand erhalten.

Ferner gilt im Gleichgewichtszustand

$$\frac{[II]}{[I]} = K = \frac{k_1}{k_{-1}} \qquad (\underline{b}) \qquad (b)$$

Anhand der Gleichungen a und b wurde K, k_1 und k_{-1} berechnet.

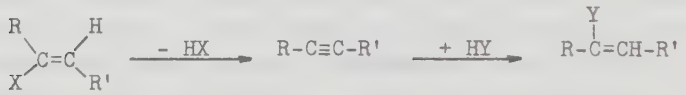
TABELLE 5

Isomerisierungsgeschwindigkeitskonstanten einer $3 \cdot 10^{-2}$ N Lösung von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) in Nitrobenzol

Temp. (°C)	k_1 (sec^{-1})	k_{-1} (sec^{-1})	K
150	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	7,0
160	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	7,5
170	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	7,7

6. DISKUSSION DER RESULTATE:

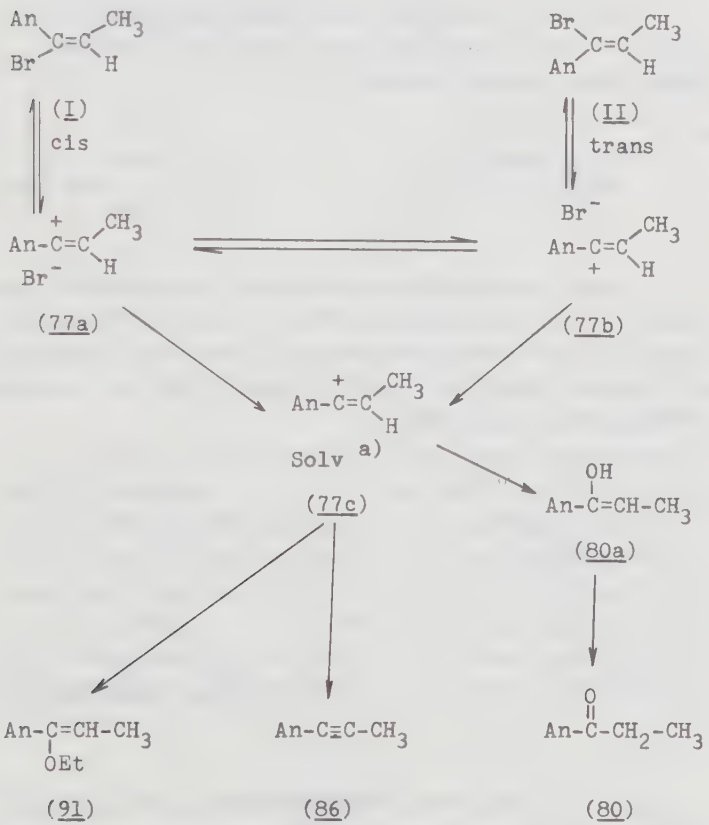
Die kinetischen Messungen ergaben, dass sowohl cis- (I) als auch trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) nach einem unimolekularen Mechanismus reagieren. Da die RG-Konstanten zudem durch Triaethylamin nicht beeinflusst werden, kann ein Eliminations-Additions-Mechanismus gemäss folgendem Schema ausgeschlossen werden:



Ferner zeigt das cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen eine ca. 8 mal höhere RG-Konstante als das p-Methoxy-α-Bromstyrol, was wohl auf den positiven induktiven Effekt der endständigen Methylgruppe in I zurückzuführen ist.

Diese Befunde sprechen für den eingangs erwähnten Zweischritt-Mechanismus vom S_N1 - E 1 - Typus, bei welchem das cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I bzw. II) im RG-bestimmenden Schritt unter Bildung mesomerie-stabilisierter Vinyl-Kationen ionisiert wird. Die Tatsache, dass im Verlauf einer Solvolyse ein Teil der cis-Verbindung I zur trans-Verbindung II isomerisiert, lässt auf das Vorhandensein der Kontakt-Ionenpaare 77a und 77b schliessen. Das anschliessend gebildete solvatisierte Vinyl-Kation 77c liefert durch Wasseranlagerung das Enol 80a bzw. das entsprechende Keton

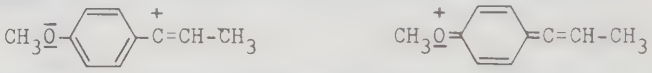
80, durch Protonenverlust das 1-p-Anisyl-1-propin (86), und durch Anlagerung von Aethanol den entsprechenden Enoläther 91.



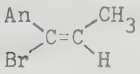
a) solvatisiertes Kation

Die bemerkenswerte Reaktivität der Verbindungen I und II ist auf folgende 2 Umstände zurückzuführen:

1. Das entstehende Vinyl-Kation 77 kann seine positive Ladung durch Mesomerie über den p-Methoxy-Phenyl-Rest delokalisieren:

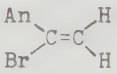


Dabei bewirkt die endständige Methylgruppe durch ihren positiven induktiven Effekt eine geringe zusätzliche Stabilisierung des Kations 77, wie der Vergleich der RG-Konstanten der cis-Verbindung I und des p-Methoxy-α-Bromstyrols (92) zeigt:



(I)

$k^{110°} = 6{,}56 \cdot 10^{-4}$

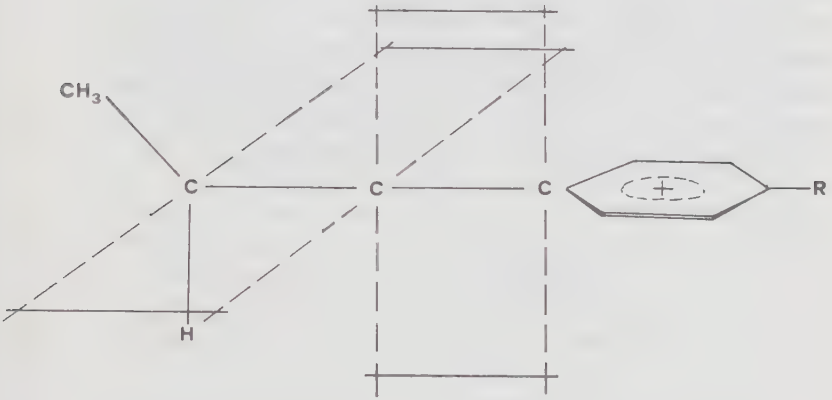


(92)

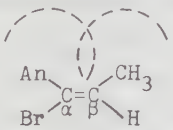
$k^{110°} = 1{,}02 \cdot 10^{-4}$

2. Um eine maximale Ueberlappung der an der Delokalisation der positiven Ladung beteiligten Orbitale zu erreichen, sollte die Ebene der Doppelbindung möglichst senkrecht zum Phenylrest stehen, denn nur dann überlappt das π-Orbital des Benzolringes mit dem sich bildenden p-Orbital am C_α. Die folgende Figur zeigt die Anordnung

der π-Orbitale (gestrichelt) im mesomeren Vinyl-Kation:

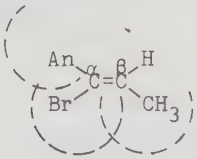


Dass eine Verdrehung bei der cis-Verbindung I bereits vorhanden ist, zeigt das gegenüber dem berechneten Wert nach kleineren Wellenlängen verschobenen Absorptionsmaximum und der kleinere Extinktionskoeffizient (vgl. Kap. 3, S.29). Für diese Abweichung von der Koplanarität ist bei der cis-Verbindung I die sterische Hinderung zwischen dem Anisyl-Rest und der β-Methylgruppe verantwortlich:

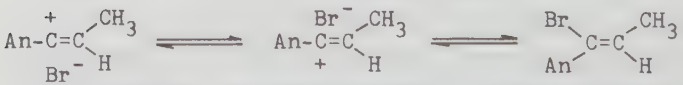


Diese Hinderung der Koplanarität bewirkt eine Erhöhung der Energie des Grundzustandes und damit eine

wesentliche Erhöhung der RG-Konstante der cis-Verbindung I gegenüber derjenigen der trans-Verbindung II. Die Tatsache, dass die RG-Konstante der trans-Verbindung II trotz der β-Methyl-Gruppe etwas kleiner ist als diejenige des p-Methoxy-α-brom-styrols (92), lässt sich damit erklären, dass der Zutritt des Lösungsmittels behindert ist, sodass trotz des +I-Effektes der β-Methylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner ist:

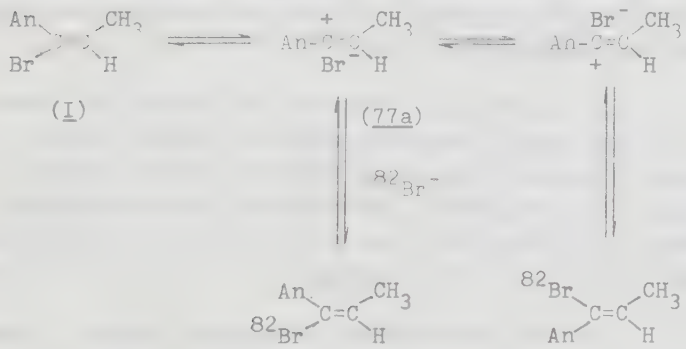


Als weiterer Beweis für die Intervention eines Vinyl-Kations 77 kann die Isomerisierung der cis-Verbindung I zur trans-Verbindung II gewertet werden (vgl. Formelschema S.47). Die Verbindungen I bzw. II stehen in einem Gleichgewicht mit den Kontakt-Ionenpaaren 77a und 77b, die ihrerseits wieder miteinander im Gleichgewicht stehen. Auf Grund der Isomerisierungsversuche muss dieses Gleichgewicht auf der Seite des thermodynamisch stabileren trans-Isomeren II stehen. Für diese Isomerisierung kommt der folgende "Ueberroll"-Mechanismus in Frage, bei welchem Anion und Kation den Kontakt beibehalten:



Damit konkurriert die irreversible Solvatisierung der Kontakt-Ionenpaare 77a und 77b zum solvatisierten Vinyl-Kation 77c, das durch Anlagerung von Wasser oder von Aethanol in das Keton 80, bzw. in den Enoläther 91, oder aber durch Protonenverlust in das 1-p-Anisyl-1-propin (86) übergeht.

Es wäre auch interessant, mit radioaktiv markierten Bromid-Ionen analog den Arbeiten von MODENA und [illegible] das im folgenden Schema formulierte Dissoziationsgleichgewicht nachzuweisen, wobei im Ionenpaar 77a das Bromid-Ion durch ^{82}Bromidionen ausgetauscht würde. Damit wäre ein besonders zwingender Beweis für die Existenz von Vinyl-Kationen sowie für die oben beschriebene Isomerisierung erbracht:



Ferner sollte es möglich sein, bei der Reaktion in abs. Methanol oder Essigsäure stereoisomere Enolderivate zu isolieren. Aus zeitlichen Gründen müssen solche Versuche einer anderen Arbeit vorbehalten bleiben (vgl. Dissertation H.R. Pfändler).

7. EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Schmelzpunkte sind auf einem Kofler-Block bestimmt worden und sind korrigiert. Fehlergrenze unterhalb 200° C ca. $\pm$ 1° C. Die Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Institutes für Organische Chemie der Universität Basel (Leitung Herr E. Thommen) ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit einem INFRACORD (Perkin-Elmer) oder einem BECKMANN-IR-8 Spektrophotometer aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgten auf einem VARIAN-A-60-Spektrometer im Spektrallabor des Institutes für Organische Chemie der Universität Basel durch Herrn K. Aegerter. Die chemischen Verschiebungen in ppm beziehen sich auf ein externes Signal von Tetramethylsilan (TMS).

Die gaschromatischen Analysen wurden auf einem F + M-Laboratory Chromatograph, Mod. 700 der Firma Hewlett Packard oder einem AEROGRAPH Modell HY-FY 600 B der Firma Wilkens AG durchgeführt. Die präparative gaschromatographische Trennung erfolgte auf einem AUTOPREP A 700 der Firma Aerograph.

Für die destillativen Trennungen standen 3 Drehbandkolonnen der Firma NORMAG zur Verfügung. Eine 25 cm lange Kolonne mit etwa 8 theoretischen Böden, eine 50 cm lange Kolonne mit etwa 15 theoretischen Böden und eine 100 cm lange Kolonne mit etwa 30 theoretischen Böden.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde ein Konduktoskop E 365 B der Firma METROHM AG verwendet. Die Leitfähigkeitsdaten wurden mit einem METROHM LABOGRAPH E 478-Schreiber registriert. Als Messzelle diente eine im Institut entwickelte hermetisch verschliessbare Druckzelle mit einer Zellkonstante von etwa 1 cm^{-1}.

Die bei der Solvolyse entstehenden Bromidionen wurden mit einem automatischen Titriergerät Potentiograph E 336 A bzw. pH-Meter E 350 der Firma METROHM AG bestimmt.

7.1. Synthesen der Modellverbindungen:

p-Methoxy-phenylacetylen (85):

In einem 500 ml Rundkolben, versehen mit Rückflusskühler und Trockenrohr, wurden 158 g β-Bromstyrol (84) [26] (0,74 Mol) mit 158 g KOH (2,8 Mol) in 158 g Aethanol während 3 1/2 Std. unter Rückfluss gehalten und nach Beendigung der Reaktion in 700 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wurde sodann viermal mit je 250 ml Diaethyläther extrahiert. Die Aetherphase wurde einmal mit 150 ml 2 N Schwefelsäure und dreimal mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei ca. 15 Torr eingedampft. Der flüssige gelbe Rückstand wurde durch eine Vigreux-Kolonne bei 14 Torr destilliert. Bei 95 - 97° C (Lit: [26] 96 - 98° C/15 Torr) gingen 57,7 g 85 (60 %) über.

IR (CCl_4): 2110, 3310 cm^{-1} (C≡C). NMR (CCl_4): 2,83 (S, 1H), 3,75 (S, 3H), 7,04 ppm (M, 4H)

C_9H_8O	Ber.	C	81,79	H	6,10 %
132,16	Gef.	C	81,88	H	6,25 %

1-p-Anisyl-1-propin (86):

In einem mit Rührer, Tropftrichter, Rückflusskühler, Trockenrohr, Stickstoffeinleitungsrohr und Thermo-

meter versehenen Suflierkolben von 300 ml Inhalt wurden 2,9 g Natrium (0,123 Mol) in Xylol pulverisiert [40]. Das Xylol wurde durch dreimaliges Waschen mit abs. Tetrahydrofuran entfernt und durch 130 ml abs. Tetrahydrofuran ersetzt. Innert 30 Min. wurden 16,2 g p-Methoxy-phenylacetylen (85) [26] (0,123 Mol) in 30 ml abs. Tetrahydrofuran zugetropft, wobei die Temperatur des Gemisches auf 55° C stieg. Dann wurde die braungraue Suspension eine Std. bei Raumtemperatur und 1 1/2 Std. bei Siedetemperatur (58° C) gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und dazu bei Raumtemperatur unter Rühren innert 45 Min. 30,0 g über Phosphorpentoxyd destilliertes Methyljodid (0,211 Mol), gelöst in 25 ml abs. Tetrahydrofuran, zugetropft. Die Temperatur des Gemisches stieg während des Zutropfens auf 55° C. Das Gemisch wurde darauf unter Sieden (58° C) eine Std. gerührt, wobei sich weissgelbe Kristalle von Natriumjodid abschieden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch langsam mit 250 ml Wasser versetzt. Die braune, ölige Schicht wurde in 50 ml Diaethyläther aufgenommen. Die vereinigten Aetherlösungen wurden dreimal mit je 40 ml Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei ca. 15 Torr eingedampft. Der flüssige, braune Rückstand wurde durch eine Vigreux-Kolonne bei 13 Torr destilliert. Bei 117 - 119° C (Lit: [29] Sdp. 115 - 117° C / 9 Torr) gingen 13,0 g 86 (72 %) über.

IR (CCl_4): 1380 cm^{-1} (CH_3). NMR (CCl_4): 1,98 (S, 3H), 3,72 (S, 3H), 6,95 ppm (M, 4H).

$C_{10}H_{10}O$	Ber.	C	82,16 %	H	6,90 %
146,19	Gef.	C	82,44 %	H	7,13 %

1-p-Anisyl-1-propin (86):

(in Anlehnung an die Vorschrift von HOBDAY und SHORT [29])

In einem 500 ml Rundkolben, versehen mit Rückflusskühler und Trocknungsrohr, wurden 110 g 2-Chlor-1-p-anisyl-1-propen (89) [29] (0,6 Mol) mit 99 g KOH (1,7 Mol) in 165 ml Methanol während 15 Std. unter Rückfluss gehalten und nach der Beendigung der Reaktion in 500 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wurde alsdann viermal mit je 200 ml Diaethyläther extrahiert. Die Aetherphase wurde einmal mit 2 N Schwefelsäure und viermal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bei ca. 15 Torr eingedampft. Der flüssige gelbe Rückstand wurde durch eine Vigreux-Kolonne bei 14 Torr destilliert. Bei einem kontinuierlich von 120 auf 136° C steigenden Siedepunkt gingen etwa 90 g einer farblosen Flüssigkeit über, welche auf Grund der gaschromatographischen Analyse aus einem Gemisch von ca. 70 % 1-p-Anisyl-1-propin (86) und 30 % 2-Chlor-1-p-anisyl-1-propen (89) bestand. 25,0 g von diesem Gemisch wurden dann bei 10 Torr durch eine 1 Meter lange Drehbandkolonne (1300 U.p.M., Rücklaufverhältnis 1 : 40) destilliert. Bei 108,6 - 110,3° C / 10 Torr (Lit. [29] 115 - 117° C / 9 Torr !) gingen 16,2 g 86 über.

IR (CCl_4): 1380 cm^{-1} (CH_3). NMR (CCl_4): 1,98 (S, 3H), 3,72 (S, 3H), 6,95 ppm (M, 4H).

$C_{10}H_{10}O$	Ber.	C	82,16 %	H	6,90 %
146,19	Gef.	C	82,31 %	H	7,95 %

cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) bzw. (II):

Methode I:

In einem 100 ml Rundkolben wurden 5,67 g (0,07 Mol) durch Tetralin gereinigte und über Phosphorpentoxid getrocknete Bromwasserstoffsäure in 30 ml abs. und peroxydfreien Diaethyläther eingeleitet. Dreimal je 10 ml dieser Lösung wurden unter Eiskühlung innert 10 Min. zu 7,8 g 1-p-Anisyl-1-propin (86) (0,054 Mol) gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Gemisch während 3 1/2 Std. bei Raumtemperatur und im Dunkeln stehen gelassen. Nach Abdampfen des Aethers und der überschüssigen Bromwasserstoffsäure wurde der Rückstand wieder in 50 ml Diaethyläther aufgenommen und einmal mit 10 % $NaHCO_3$-Lösung und viermal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde die Aetherlösung bei 15 Torr am Rotationsverdampfer eingedampft. Der flüssige, hellgelbe Rückstand wurde bei 0,05 Torr am Hochvacuum destilliert und ergab 6,4 g eines farblosen Gemisches der cis- und trans-Form (I) bzw. (II), Sdp. 82 - 84° C bei 0,05 Torr.

Methode II:

In einem mit einer Schüttelapparatur verbundenen 3 ml Schliffkolben wurden 600 mg 1-p-anisyl-1-propin (86)

(0,0041 Mol) auf -15° C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde unter kräftigem Schütteln 0,6 ml 63 %ige Bromwasserstoffsäure (0,0077 Mol) [45] in 3 Portionen während einer Std. zugetropft. Danach wurde 1/2 Std. bei -15° C und 2 Std. bei 20° C weitergeschüttelt. Die gelbbraune Emulsion wurde mit 20 ml Wasser versetzt und mit 30 ml Diaethyläther ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wurde noch viermal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei ca. 15 Torr am Rotationsverdampfer eingedampft. Das im Kugelrohr destillierte Produkt (620 mg) erwies sich nach spektroskopischer Untersuchung mit dem nach Methode I erhaltenen Gemisch von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) bzw. (II) identisch.

$C_{10}H_{11}OBr$	Ber.	C	52,88	H	4,88	Br	35,19 %
227,11	Gef.	C	53,22	H	4,85	Br	34,88 %

Das gaschromatographisch bestimmte Verhältnis des cis-(I) zum trans-Isomeren (II) beträgt nach beiden oben beschriebenen Methoden etwa 55 : 45.

Die Trennung der beiden Isomeren (I) bzw. (II) erfolgte durch präparative Gaschromatographie bei 140° C (3 Meter Aluminiumsäule, 10 % Silikongummi SE 52 auf Chromosorb, Injector-Temperatur 160° C, Collector-Temperatur 120° C. Als Trägergas wurde Helium verwendet, Gasfluss 200 ccm/Min.).

Aus 150 mg Gemisch von (I) und (II) wurden zunächst 55 mg des cis-Isomeren (I): IR (CCl_4): 785 cm^{-1} ($CR_1R_2 = CR_3H$). NMR (CCl_4): 1,65 (D, 3H), 3,77 (S, 3H), 6,11 (Q, 1H), 6,97 ppm (M, 4H), und anschliessend 60 mg des trans-Isomeren (II): IR (CCl_4): 785 cm^{-1} (CR_1R_2 =

CR_3H). NMR (CCl_4): 1,90 (D, 3H), 3,77 (S, 3H), 6,07 (Q, 1H), 7,03 ppm (M, 4H) erhalten.

Trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) hat einen Schmelzpunkt von 12 - 13° C. Die cis-Verbindung I wurde bei Abkühlen auf -70° C wachsartig dickflüssig. Obige schlechte Analyse des Gemisches von I und II ist auf die in Kap. 3, S.28 beschriebene Unbeständigkeit der Verbindungen zurückzuführen.

1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen: (91)

Diese Verbindung wurde zum Vergleich der Solvolysenprodukte von I und II in 80 %igem Aethanol in Anlehnung an eine Vorschrift von ZOSS und HENNION [39] hergestellt.

In einem 40 ml Kochglas, versehen mit Magnetrührer und Trocknungsrohr, wurden 0,1 ml Bortrifluorid-Aetherat und 0,1 g rotes Quecksilberoxyd in 1 ml abs. Aethanol unter Rühren während 30 Min. auf 50° C erwärmt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch mit 2,7 ml abs. Aethanol verdünnt. Dazu wurden in kleinen Portionen 3,4 g 1-p-Anisyl-1-propin (86), gelöst in 2,7 ml abs. Aethanol, unter Rühren zugetropft. Die Lösung erwärmte sich auf 50° C. Nach 2 Std. Rühren bei 50° C wurde das Gemisch abgekühlt. Durch gaschromatographische Analyse einer kleinen Probe wurde festgestellt, dass kein Acetylen 86 mehr vorhanden war. Das Reaktionsgemisch wurde sodann am Rotationsverdampfer bei ca. 15 Torr vom Aethanol befreit. Der Rückstand, 4,1 g einer braunschwarzen

viskosen Flüssigkeit, wurde am Hochvacuum destilliert. Bei 72 - 74° C / 0,04 Torr gingen 2,6 g einer farblosen Flüssigkeit über. Die gaschromatographische Analyse ergab, dass es sich um ein aus 3 Komponenten bestehendes Gemisch handelte, wovon eine Komponente die gleiche Retentionszeit aufwies wie der bei der Solvolyse von I bzw. II entstehende Enoläther 91. Auch wurden die entsprechenden Signale im NMR (CCl_4) gefunden: 1,23 (T, 3H), 1,72 (D, 3H), 3,63 (Q, 2H), 3,82 (S, 3H), 5,08 (Q, 1H), 7,33 (M, 4H).

7.2. Präparative Solvolysen :

Für die präparativen Solvolysen wurden $5 \cdot 10^{-2}$ molare Lösungen der Verbindungen I bzw. II in 80 %igem und in abs. Aethanol unter Zusatz von 1 bis 5 Molaequivalenten Triaethylamin im Bombenrohr umgesetzt. Die Auftrennung der Reaktionsgemische erfolgte durch präparative Gaschromatographie. Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Substanzen mittels spektroskopischen Methoden und durch Verbrennungsanalysen. Die quantitative Zusammensetzung der Gemische wurde gaschromatographisch bestimmt. Da die höher siedenden Substanzen mit längerer Retentionszeit in der isothermen Gaschromatographie oft unsymmetrische, mit starkem Tailing verzerrte Spitzen ergeben, wurden deren Flächen nach der Methode von CONDAL - BOSCH [41] bestimmt:

$$F = h \cdot \frac{b_{0,15} + b_{0,85}}{2}$$

F : Peakfläche
h : Peakhöhe

$b_{0,15}$: Peakbreite bei 0,15 h

$b_{0,85}$: Peakbreite bei 0,85 h

Jede Messung wurde zwei- bis dreimal wiederholt. Der Fehler für die einzelnen Anteile beträgt etwa $\pm$ 4 %.

Für die analytischen gaschromatographischen Trennungen standen folgende Säulen zur Verfügung:

- SE 30 : 10 % SE 30 auf Chromosorb W 80/100 mesh

- SE 30 : 5 % SE 30 auf Chromosorb W 8d, 100 mesh

Für die präparativen gaschromatischen Trennungen standen folgende Säulen zur Verfügung:

- SE 30 : 30 % SE 30 auf Chromosorb P, 45/60 mesh 6 Meter - Säule

- SE 52 : 20 % Silikongummi SE 52 auf Chromosorb W 60/80 mesh, 3 Meter - Säule

Reaktion von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) in 80 % Aethanol:

a) mit $CaCO_3$:

50 mg cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) (0,2 mMol) und 30 mg puverisiertes $CaCO_3$ wurden mit 4 ml 80 %igem Aethanol während 3 Std. (τ = 17 Min.) im Bombenrohr auf 110° C erwärmt. Nach Abfiltrieren des Calciumkarbonates wurde die Lösung mit 30 ml Wasser und 20 ml Pentan ausgeschüttelt. Die Pentan-Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Aufnahme des Rückstandes in 0,5 ml Diaethyläther wurde auf Grund der gaschromatographischen Analyse festgestellt, dass sich das Gemisch aus 12 % trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II), 22 % 1-p-Anisyl-1-propin (86) und 66 % p-Methoxypropiophenon (80) zusammensetzte.

b) mit 1 Aequivalent Triaethylamin:

23 mg I (0,1 mMol) wurden mit 10 mg Triaethylamin in 3 ml 80 %igem Aethanol während 3 Std. (τ = 17 Min.) im Bombenrohr auf 110° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch am Rotationsverdampfer bei ca. 15 Torr eingedampft. Der Rückstand wurde in 15 ml Pentan aufgenommen und dreimal mit je 8 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Pentanlösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und auf ein Volumen von 0,5 ml eingeengt. Die gaschromatographische Analyse ergab 14 % trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II), 23 % 1-p-Anisyl-1-propin (86), 48 % p-Methoxypropiophenon (80) und 15 % 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91).

Wird die Pentan-Lösung nach dem Ausschütteln mit Wasser nicht mit Magnesiumsulfat (schwach sauer) getrocknet, so gelangt man zu folgender Produkteverteilung: 14 % II, 22 % 86, 34 % 80 und 30 % 91. Bei allen folgenden Solvolysen wurde beim Aufarbeiten die Pentan-Lösung nicht mehr getrocknet. Es sei hier erwähnt, dass das Reaktionsgemisch nach 10 minütigem Stehenlassen in 1 N salzsaurem 80 %igem Aethanol bei Raumtemperatur keinen Enoläther 91 mehr aufwies.

c) mit 2 Aequivalenten Triaethylamin:

23 mg I mit 20 mg Triaethylamin in 3 ml 80 %-igem Aethanol während 3 Std. auf 110° C erwärmt ergaben 15 % II, 20 % 86, 37 % 80, 28 % 91.

d) mit 3 Aequivalenten Triaethylamin:

23 mg I mit 30 mg Triaethylamin in 3 ml 80 %-igem Aethanol während 3 Std. auf 110° C erwärmt ergaben 15 % II, 20 % 86, 30 % 80, 35 % 91.

e) mit 5 Aequivalenten Triaethylamin:

280 mg I (1,23 mMol) wurden mit 615 mg Triaethylamin in 30 ml 80 %igem Aethanol während 3 Std. im Bombenrohr auf 110° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde in 70 ml Pentan aufge-

nommen und viermal mit je 25 ml Wasser ausgeschüttelt. Auf Grund der gaschromatographischen Analyse bestand das Gemisch aus 15 % trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II), 23 % 1-p-Anisyl-1-propin (86), 21 % p-Methoxy-propiophenon (80) und 41 % 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91). Die Pentan-Lösung wurde auf ein Volumen von 0,5 ml eingeengt und gaschromatographisch bei 140° C in a) 1-p-Anisyl-1-propin (86), b) p-Methoxy-propiophenon (80), c) 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91) mit Keton 80 verunreinigt *) und d) trans-1-Brom-1-p-Anisyl-1-propen (II) aufgetrennt:

a) 1-p-Anisyl-1-propin (86) mit gleicher Retentionszeit und gleichem IR- und NMR-Spektrum wie die authentische Substanz 86.

$C_{10}H_{10}O$	Ber.	C	82,16 %	H	6,90 %
146,19	Gef.	C	82,13 %	H	6,92 %

b) p-Methoxy-propiophenon (80) mit gleicher Retentionszeit und gleichem IR- und NMR-Spektrum wie die authentische Substanz 80.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C	73,14 %	H	7,37 %
164,21	Gef.	C	73,34 %	H	7,59 %

c) Gemisch aus 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91) und Keton 80 mit gleichen Retentionszeiten und gleichem IR- und NMR-Spektrum wie die authentischen Substanzen.

---

* Das aus Enoläther 91 und Keton 80 bestehende Gemisch konnte auch auf einer Kieselgel-Säule nicht aufgetrennt werden.

d) trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) mit gleicher Retentionszeit und gleichem IR- und NMR-Spektrum wie die authentische Substanz II.

$C_{10}H_{11}OBr$	Ber.	C	52,88 %	H	4,88 %
227,11	Gef.	C	53,66 %	H	4,76 %

Die Identität der aus a), b), c) und d) erhaltenen Solvolysenprodukte wurde durch Vergleich der Retentionszeiten der in e) erhaltenen Produkte bzw. authentischen Substanzen und auch zum Teil durch NMR-Spektroskopie bewiesen.

trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) in 80 % Aethanol:

a) mit 1 Aequivalent Triaethylamin

20 mg II (0,09 Mol) wurden mit 9 mg Triaethylamin in 3 ml 80 %igem Aethanol während 24 Std. (τ = 2 Std. 26 Min.) im Bombenrohr auf 110° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch eingedampft, der Rückstand in 15 ml Pentan aufgenommen und die Lösung dreimal mit je 8 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Einengung der Pentan-Lösung auf 0,5 ml wurden gaschromatographisch die folgenden Verbindungen nachgewiesen: 15 % 1-p-Anisyl-1-propin (86) und 85 % p-Methoxypropiophenon (80).

b) mit 2 Aequivalenten Triaethylamin:

20 mg II mit 18 mg Triaethylamin ergaben 23 % 86,

49 % 80 und 28 % 91.

c) mit 3 Aequivalenten Triaethylamin:

20 mg II mit 27 mg Triaethylamin ergaben 24 % 86, 40 % 80 und 36 % 91.

d) mit 5 Aequivalenten Triaethylamin:

268 mg II (1,18 mMol) wurden mit 590 mg Triaethylamin in 30 ml 80 %igem Aethanol während 24 Std. im Bombenrohr auf 110° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde in 70 ml Pentan aufgenommen und dieses viermal mit je 25 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Pentan-Lösung wurde auf ein Volumen von 0,5 ml eingeengt und gaschromatographisch bei 140° C in 1-p-Anisyl-1-propin (86) und p-Methoxypropiophenon (80) aufgetrennt. (SE 52, Gasfluss 200 ccm He/Min.). 1-Aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91) konnte nur zusammen mit 80 isoliert werden, weshalb auch hier dieses Gemisch für einen Vergleich im NMR-Spektrum herangezogen werden musste. Auf Grund der gaschromatographischen Analyse bestand das Gemisch aus folgenden Komponenten: 29 % 1-p-Anisyl-1-propin (86) mit gleichem Retentionsvolumen, IR- und NMR-Spektrum wie die authentische Substanz 86.

$C_{10}H_{10}O$	Ber.	C	82,16 %	H	6,90 %
146,19	Gef.	C	82,05 %	H	7,01 %

38 % p-Methoxypropiophenon (80) mit gleichem Retentionsvolumen, IR- und NMR-Spektrum wie die authentische

Verbindung 80.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber.	C	73,14 %	H	7,37 %
164,21	Gef.	C	73,00 %	H	7,40 %

33 % trans-1-aethoxy-1-p-anisyl-1-propen (91) mit gleicher Retentionszeit und gleichem IR- und NMR-Spektrum wie die authentische Verbindung.

Die Identität der aus a), b) und c) erhaltenen Solvolysenprodukte wurde durch Vergleich der Retentionsvolumina der in d) erhaltenen Produkte bzw. authentischen Substanzen bewiesen.

cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I) in abs. Aethanol:

a) mit 1 Aequivalent Triaethylamin:

65 mg I (0,3 mMol) mit 29 mg Triaethylamin in 6 ml abs. Aethanol während 4 Std. (τ = 25 Min.) auf 140° C erwärmt ergaben 13 % II, 41 % 86 und 46 % 80.

b) mit 3 Aequivalenten Triaethylamin:

65 mg I mit 87 mg Triaethylamin in 6 ml abs. Aethanol während 4 Std. auf 140° C erwärmt ergaben 13 % II, 56 % 86, 12 % 80 und 19 % 91.

c) mit 5 Aequivalenten Triaethylamin:

65 mg I (0,3 mMol) wurden mit 145 mg Triaethyl-

amin in 6 ml abs. Aethanol während 4 Std. im Bombenrohr auf 140° C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde in 40 ml Pentan aufgenommen und dreimal mit je 15 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Pentans wurden 28 mg eines flüssigen, gelblichen Rückstandes erhalten. Die Produkte dieses Gemisches wurden durch Vergleich mit den NMR-Spektren und den Retentionsvolumina der authentischen Substanzen identifiziert. Auf Grund der gaschromatographischen Analyse bestand das Gemisch aus 15 % II, 55 % 86, 7 % 80 und 23 % 91.

Die Identität der in a) und b) erhaltenen Solvolysenprodukte wurde ebenfalls durch Vergleich ihrer Retentionsvolumina mit jenen von authentischen Substanzen bewiesen.

trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen II in abs. Aethanol:

a) mit 1 Aequivalent Triaethylamin:

30 mg II (0,25 mMol) wurden mit 12 mg Triaethylamin in 3,5 ml abs. Aethanol während 40 Std. (τ = 4 Std.) im Bombenrohr auf 140° C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde gleich wie die Solvolyseprodukte von I in abs. Aethanol aufgearbeitet. Die gaschromatographische Analyse ergab 61 % 86 und 39 % 80.

b) mit 3 Aequivalenten Triaethylamin:

56 mg II (0,25 mMol) mit 75 mg Triaethylamin in

5 ml abs. Aethanol während 36 Std. auf 140° C erwärmt ergaben 60 % 86, 37 % 80 und 3 % 91.

c) mit 4 Aequivalenten Triaethylamin:

56 mg II mit 100 mg Triaethylamin in 5 ml abs. Aethanol während 36 Std. auf 140° C erwärmt ergaben 60 % 86, 36 % 80 und 4 % 91.

d) mit 5 Aequivalenten Triaethylamin:

56 mg II mit 125 mg Triaethylamin in 5 ml abs. Aethanol während 36 Std. auf 140° C erwärmt ergaben 59 % 86, 37 % 80 und 4 % 91.

Die Identität der in a), b), c) und d) erhaltenen Solvolysenprodukte wurden ebenfalls durch Vergleich ihrer Retentionsvolumina mit jenen von authentischen Substanzen bewiesen.

7.3. KINETISCHE MESSUNGEN :

Die Bestimmung der RG-Konstanten der Modellverbindung I erfolgte nach der in diesem Laboratorium bereits mehrfach angewandten konduktometrischen Methode [42]. Die Messungen der reaktionsträgeren Verbindung II erfolgte nach der Titrationsmethode von GROB und CSEH [15].

Die verwendeten Wasser- bzw. Oelthermostaten besassen eine Genauigkeit von ca. $\pm$ 0,05° C.

Konduktometrische Methode

Als Reaktionsgefäss diente eine, in diesem Labor entwickelte hermetisch verschliessbare Druckzelle, deren Zellkonstante etwa 1 cm^{-1} betrug. Es wurden jeweils 20 ml einer ca. 10^{-3} molaren Lösung der Substanz und 1 Aequivalent Triaethylamin in 80 %igem Aethanol (durch Mischen von 1000 g abs. Aethanol [43] mit 317,5 g bidestilliertem Wasser hergestellt [44] in der Druckzelle 10 bis 15 Min. bei der Reaktionstemperatur thermostatisiert. Danach wurde die Messzelle an das Konduktometer angeschlossen. Die Solvolysen wurden über 85-90 % der Reaktions verfolgt.

Titrationsmethode:

Als Reaktionsgefässe dienten Pyrex-Bombenrohre.

Letztere wurden vor Gebrauch 24 Std. in 0,5 N HCl und anschliessend 24 Std. in schwach soda-alkalischer Lösung stehengelassen. Nach gründlichem Waschen mit Leitungswasser und destilliertem Wasser wurden die Rohre mit ca. 5,5 ml einer etwa 0,01 molaren Lösung der zu messenden Substanz (+ 1 Aequivalent Triaethylamin) in 80 %igem Aethanol gefüllt und zugeschmolzen und in den Thermostaten getaucht. Die Reaktion wurde durch Abkühlen in Eiswasser gebremst. 5,00 ml dieser Lösung wurden nach Zusatz von 6 Tropfen 2 N HNO_3 mit 10^{-2} N bzw. $5 \cdot 10^{-3}$ N (Konduktoskop E 365B) Silbernitratlösung auf Bromidionen potentiometrisch titriert. Als Vergleichselektrode diente neben der Silberelektrode eine $Hg/HgSO_4$-Elektrode.

In den folgenden Tabellen sind die Messwerte der konduktometrischen und titrimetrischen Messungen zusammengestellt.

TABELLE 6

Titrimetrische Bestimmung der RG-Konstante von trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen in 80-Vol. % Aethanol bei 110,0° C in Gegenwart von 1 Molaequivalent Triaethylamin.

	t(sec)	x ml $AgNO_3$	$\log\frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^5 (sec^{-1})$
1. Messung	0	1,72	--	--
	3600	2,50	0,1245	7,97
	5400	2,81	0,1875	8,00
	7200	3,06	0,2455	7,85
	10800	3,50	0,3690	7,87
	12600	3,68	0,4322	7,92
	18000	4,08	0,6180	7,90
	21600	4,26	0,7372	7,87
	25200	4,41	0,8695	7,95
	Endwert	4,83		
2. Messung	0	2,15	--	--
	3600	2,81	0,2390	7,92
	7200	3,31	0,2465	7,90
	10800	3,68	0,3675	7,85
	14400	3,97	0,4942	7,90
	18000	4,18	0,6222	7,96
	21600	4,35	0,7466	7,96
	Endwert	4,83		

Mittelwert aus beiden Messungen 7,92 ($\pm$0,04)

$k = 7,92 (\pm 0,04) \cdot 10^{-5}$ sec.$^{-1}$

Halbwertszeit τ = 8750 sec. = 2 h 26 Min.

TABELLE 7

Titrimetrische Bestimmung der RG-Konstante von trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen in 80-Vol. % Aethanol bei 120,1° C in Gegenwart von 1 Molaequivalent Triaethylamin.

	t(sec)	x ml $AgNO_3$	$\log\frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^4 (sec^{-1})$
1. Messung	0	2,40	--	--
	1800	3,06	0,1303	1,67
	3600	3,54	0,2594	1,66
	5400	3,87	0,3795	1,62
	7200	4,19	0,5300	1,69
	9000	4,83	0,6561	1,68
	10800	4,52	0,7818	1,67
	14400	4,74	1,1038	1,66
	Endwert	4,98		
2. Messung	0	1,32	--	--
	1800	2,26	0,1374	1,76
	3600	2,88	0,2541	1,63
	5400	3,35	0,3802	1,62
	7200	3,75	0,5209	1,67
	9000	4,05	0,6665	1,70
	12600	4,38	0,9191	1,68
	16200	4,58	1,1990	1,71
	Endwert	4,80		

Mittelwert aus beiden Messungen 1,67 ($\pm$0,025)

$k = 1,67 (\pm 0,025) \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

Halbwertszeit τ = 4150 sec = 1 h 9 Min.

TABELLE 8

Titrimetrische Bestimmung der RG-Konstante von trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen in 80-Vol. % Aethanol bei 130,0° C in Gegenwart von 1 Molaequivalent Triaethylamin.

	t(sec)	x ml $AgNO_3$	$\log\frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^4 (sec^{-1})$
1. Messung	0	2,14	--	--
	600	2,54	0,0860	3,30
	1200	2,89	0,1735	3,33
	1800	3,17	0,3700	3,45
	2400	3,38	0,3528	3,39
	3000	3,58	0,4507	3,46
	3600	3,73	0,5418	3,46
	4200	3,86	0,6405	3,36
	4800	3,93	0,7243	3,47
	Endwert	4,37		
2. Messung	0	1,91	--	--
	1200	2,72	0,1735	3,33
	1800	3,01	0,2575	3,30
	2400	3,28	0,3535	3,40
	3000	3,49	0,4464	3,43
	3600	3,64	0,5283	3,38
	4200	3,78	0,6201	3,40
	4800	3,88	0,7007	3,36
	Endwert	4,37		
	Mittelwert beider Messungen			3,39 ($\pm$0,05)

$k = 3,39 (\pm 0,05) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

Halbwertszeit $\tau = 2044$ sec = 34 Min. 4 sec.

TABELLE 9

Konduktometrische Bestimmung der RG-Konstante von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen in 80-Vol. % Aethanol bei 90,0° C in Gegenwart von 1 Molaequivalent Triaethylamin.

	t(sec)	λ_t	$\log \frac{\lambda_\infty - \lambda_o}{\lambda_\infty - \lambda_t}$	$k \cdot 10^4 (sec^{-1})$
1. Messung	0	5,6	--	--
	1200	12,1	0,0575	1,070
	1800	15,0	0,0839	1,071
	2400	17,8	0,1123	1,077
	3000	20,3	0,1396	1,072
	4200	25,0	0,1954	1,071
	4800	27,1	0,2227	1,069
	6000	31,0	0,2788	1,070
	7800	36,0	0,3636	1,072
	9000	38,7	0,4176	1,069
	11400	43,4	0,5305	1,070
		59,2		
2. Messung	0	4,9	--	--
	600	11,0	0,0274	1,061
	1200	16,9	0,0564	1,080
	1800	22,3	0,0839	1,071
	2400	27,4	0,1118	1,071
	3000	32,3	0,1405	1,076
	4800	45,0	0,2253	1,080
	6000	51,8	0,2799	1,071
	7200	58,0	0,3340	1,069
	10800	72,6	0,5008	1,068
	18000	89,5	0,8373	1,070
		103,9		
	Mittelwert aus beiden Messungen			1,07 ($\pm$0,003)

$k = 1,07 (\pm 0,003) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

Halbwertszeit $\tau = 6416$ sec = 1 h 47 Min.

TABELLE 10

Konduktometrische Bestimmung der RG-Konstante von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen in 80-Vol. % Aethanol bei 100,0° C in Gegenwart von 1 Molaequivalent Triaethylamin.

	t(sec)	λ_t	$\log \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t}$	$k \cdot 10^4 (sec^{-1})$
1. Messung	0	8,8	--	--
	600	18,0	0,0668	2,57
	1200	26,0	0,1339	2,57
	1800	33,2	0,2019	2,58
	2400	39,3	0,2764	2,65
	3000	44,4	0,3469	2,65
	3600	48,5	0,4031	2,58
	4200	52,0	0,4783	2,62
	5400	57,6	0,6100	2,60
	7200	63,2	0,7976	2,55
	9000	67,8	1,0311	2,64
		73,5		
2. Messung	0	5,0	--	--
	600	15,9	0,0682	2,61
	1200	25,0	0,1364	2,61
	1800	32,6	0,2017	2,58
	2400	39,0	0,2260	2,55
	3000	44,8	0,3341	2,57
	3600	49,9	0,4035	2,58
	4200	54,1	0,4710	2,59
	5400	60,9	0,6056	2,58
	7200	67,6	0,8062	2,58
		79,2		
	Mittelwert aus beiden Messungen			2,59 ($\pm$0,03)

$k = 2,59 (\pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ sec^{-1}

Halbwertszeit τ = 2674 sec. = 44 Min. 34 sec.

TABELLE 11

Konduktometrische Bestimmung der RG-Konstante von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen in 80-Vol. % Aethanol bei 110,0° C in Gegenwart von 1 Molaequivalent Triaethylamin.

	t(sec)	λ_t	$\log\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t}$	$k \cdot 10^4 (sec^{-1})$
1. Messung	0	30,7	--	--
	240	38,6	0,0685	6,56
	480	45,5	0,1376	6,61
	720	51,1	0,2068	6,60
	960	56,0	0,2760	6,60
	1200	60,1	0,3434	6,59
	1440	63,7	0,4128	6,60
	1680	66,7	0,4800	6,59
	2100	70,9	0,5966	6,56
	2700	75,2	0,7626	6,52
	3000	77,0	0,8558	6,56
		84,5		
2. Messung	0	7,0	--	--
	240	17,0	0,0689	6,57
	480	25,4	0,1386	6,62
	720	32,3	0,2049	6,56
	960	38,3	0,2723	6,54
	1200	43,3	0,3377	6,49
	1560	49,6	0,4367	6,45
	1800	53,0	0,5018	6,42
	2160	57,6	0,6067	6,48
	2400	60,2	0,6813	6,55
	3000	65,3	0,8776	6,72
		74,2		

Mittelwert aus beiden Messungen 6,56 ($\pm$0,04)

$k = 6,56 (\pm 0,04) \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

Halbwertszeit τ = 1062 sec. = 17 Min. 42 sec.

7.4. Isomerisierung I ⟶ II :

Das Absinken der RG-Konstante von I auf den Wert von II im Verlauf der Solvolyse in 80 %igem Aethanol in Gegenwart von 1 Aequivalent Triaethylamin über 30 Halbwertszeiten wurde nach der titrimetrischen Methode bewiesen. Die Arbeitsmethoden und Konzentrationen der Lösungen sind die gleichen wie in Kapitel 7.3. (Kinetische Messungen) beschrieben wurden. Nachstehende Tabellen sollen dieses Absinken von k_I verdeutlichen.

Zum Nachweis der Isomerisierung wurde eine $3 \cdot 10^{-2}$ N Lösung des cis-Bromids I in Nitrobenzol während 12 Std. auf 150° C (bzw. 8 Std. auf 160 und 170° C) in einem mit Rückflusskühler und Trocknungsrohr versehenen 5 ml Rundkolben in einem thermostatisierten Oelbad (Genauigkeit $\pm$ 0,5° C) erhitzt. Nach den in folgenden Tabellen angegebenen Zeitintervallen wurde eine Probe des Reaktionsgemisches herausgenommen und auf ihre Zusammensetzung untersucht. Das Verhältnis der cis-Verbindung I zur trans-Verbindung II wurde durch gaschromatographische Analyse auf Grund der Retentionsvolumina bestimmt.

Die so erhaltenen Werte von K, k_1 und k_{-1} sind jedoch nicht sehr genau, da die gaschromatographische Bestimmung des Verhältnisses von I und II mit einem Fehler von $\pm$ 3 % behaftet sind, was in der logarithmischen Berechnung der k-Werte einen relativ grossen Fehler geben kann.

TABELLE 12

Titrimetrische Bestimmung der RG-Konstante von cis-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen in 80-Vol. % Aethanol bei 120,0° C während 30 Halbwertszeiten (Absinken der k-Werte von k_{cis} zu k_{trans}).

t(sec)	ml $AgNO_3$	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
0*	1,80	--
240	2,20	9,6
480	2,55	9,4
720	2,72	8,3
960	2,82	7,2
1500	2,99	5,8
1800	3,10	5,6
3000	3,27	4,2
4200	3,40	3,6
7200	3,50	2,5
10800	3,60	1,9
Endwert	3,84	

$k_{trans}^{120°} = 1,67 \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$

$k_{cis}^{120°} = 15,2 \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$ (extrapolierter Wert)

$\tau_{cis}^{120°} = 450$ sec.

* Die Messungen wurden nach ca. 1 Halbwertszeit begonnen.

TABELLE 13

Isomerisierung von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) in Nitrobenzol bei 150° C ($3 \cdot 10^{-2}$ N Lösung).

$t_{Min.}$	% cis (I)	% trans (II)	$\log \frac{x_e}{x_e - x}$
0	88	12	--
20	69	31	0,125
50	61	39	0,191
110	47	53	0,337
180	37	63	0,483
220	33	67	0,559
325	26	74	0,735
415	21	79	0,927
535	17	83	1,182
705	14	86	1,560
Endwert	12	88	--

$k_1 = 7 \cdot 10^{-5}\ sec^{-1}$ $\qquad$ $k_{-1} = 1 \cdot 10^{-5}\ sec^{-1}$

TABELLE 14

Isomerisierung von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) in Nitrobenzol bei 160° C ($3 \cdot 10^{-2}$ N Lösung).

$t_{Min.}$	% cis (I)	% trans (II)	$\log \frac{x_e}{x_e - x}$
0	86	14	--
30	66	34	0,137
60	52	48	0,268
90	41	59	0,407
120	34	66	0,528
180	22	78	0,869
240	19	81	1,025
300	16	84	1,268
420	14	86	1,568
540	13	87	--
660	13	87	--
Endwert	12	88	--

$k_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1} $\quad$ $k_{-1} = 2 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}

TABELLE 15

Isomerisierung von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (II) in Nitrobenzol bei 170° C ($3 \cdot 10^{-2}$ N Lösung).

$t_{Min.}$	% cis (I)	% trans (II)	$\log \frac{x_e}{x_e - x}$
0	88	12	--
10	76	24	0,079
20	66	34	0,149
40	47	53	0,337
60	41	59	0,419
75	36	64	0,498
105	27	73	0,701
145	19	81	1,036
195	15	85	1,404
285	14	86	--
405	14	86	--
465	13	87	--
Endwert	12	88	--

$k_1 = 2,7 \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$ $k_{-1} = 3,5 \cdot 10^{-5}\ sec^{-1}$

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Nachweis von Vinyl-Kationen bei der Solvolyse von cis- und trans-1-Brom-1-p-anisyl-1-propen (I bzw. II). Diese noch unbekannten Verbindungen wurden ausgehend von p-Methoxy-zimtsäure oder 1-p-Anisyl-1-propen (Anethol) hergestellt. In 80 % Aethanol reagieren sie in einer von Basenzusätzen unabhängigen Reaktion erster Ordnung.

Das cis-Isomere I reagiert ca. 8 mal rascher als das trans-Isomere II und liefert wie dieses 1-p-Anisyl-1-propin (86), p-Methoxy-propiophenon (80), sowie den Enoläther 91. Im Verlauf der Reaktion des cis-Isomeren I tritt eine mit der Solvolyse konkurrierende Isomerisierung zum trans-Isomeren II ein. Der Vergleich der RG der cis- und trans-Isomeren I und II mit derjenigen des früher von G. Cseh [15] untersuchten p-Methoxy-α-bromstyrols zeigt, dass die β-Methylgruppe einen nur geringen Einfluss auf die Ionisationsgeschwindigkeit ausübt.

Die Resultate sprechen für eine RG-bestimmende Ionisierung der cis- und trans-Isomeren I und II zu den Kontakt-Ionenpaaren 77a und 77b, die miteinander im Gleichgewicht stehen und zur Isomerisierung führen. Damit konkurriert die Dissoziation zum solvensgetrennten Kation 77c, dem Vorläufer der Substitutions- und Eliminationsprodukte. Die ca. 8 mal höhere RG des cis-Isomeren I wird auf die Verdrehung des Moleküls im Grundzustand, welche auch im UV-Spektrum zum Ausdruck kommt, zurückgeführt.

9. LITERATURVERZEICHNIS :

1. T.L. Jacobs, R.N. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 82, 6397 (1960)
2. M. Bertrand und M. Santelli, Compt. rend. 259, 2251 (1964)
3. P.E. Peterson, J.E. Duddey, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2865 (1963)
4. P.E. Peterson, J.E. Duddey, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4990 (1966)
5. R.W. Bott, C. Eaborn, D.R.M. Walton, J. Chem. Soc. 384, 1965
6. Y. Yukawa, Y. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Jap. 32, 965, 971 (1959)
7. D.S. Noyce, M.A. Matesich, M.D. Schiavelli, P.E. Peterson, J. Chem. Soc. 87, 2295 (1965)
8. D.S. Noyce, M.A. Matesich, P.E. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6225 (1967)
9. K. Griessbaum, W. Naegele, G.G. Wanless, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3151 (1965)
10. D.S. Noyce, K.E. De Bruin, J. Amer. Chem. Soc. 90, 372 (1968)
11. D.S. Noyce, M.D. Schiavelli, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1020, 1023 (1968)
12. R.C. Fahey, D.J. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2124 (1968)
13. W. Drenth et al. Rec. Trav. chim., Pays-Bas 79, 1002 (1960), dito 80, 797 (1961), dito 81, 375 (1962).

14. C.A. Grob, J. Csapilla, G. Cseh, Helv. 47, 1590 (1964)

15. C.A. Grob, G. Cseh, Helv. 47, 194 (1964)

16. D.Y. Curtin, J.A. Kampmeier, B.R. O'Connor, J. Amer. Chem. Soc. 87, 863 (1965)

17. W.M. Jones, F.W. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1960 (1967)

18. M. Hanack, V. Vött, Tetrahedron Letters, 1968, 4617

19. G. Modena, U. Tonellato, Chem. Comm. 1968, 1676

20. L.L. Miller, D.A. Kaufmann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7282 (1968)

21. D. Bethell, V. Gold, "Carbonium Ions", Academic Press London 1967, Chapter 7

22. S.A. Sherrod, R.G. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2115 (1969)

23. M. Hanack, T. Baessler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2117 (1969)

24. P.J. Stang, R. Summerville, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4600 (1969)

25. W. Taylor, J. Chem. Soc. 305 1937

26. W. Manchot, H. Oltrogge, Liebigs Ann. Chem. 387, 283 (1912)

27. J. Gravenstein, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2643 (1953)

28. Vo - Quang Yen, Ann. Chim. Paris 7, 785 (1962)

29. G.I. Hobday, W.F. Short, J. Chem. Soc. 609, 1943

30. Darzens, Compt. rend. 124, 564 (1897)

31. H. Suhr, "Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie", S. 145, Springer Verlag, 1965

32. E.B. Whipple, J.H. Goldstein, L. Mandell, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3010 (1960)

33. C.A. Grob, F. Ostermayer, W. Raudenbusch, Helv. 45, 1672 (1962)

34. siehe z.B. J. Eggert, L. Hock, G. Schwab, "Lehrbuch der physikalischen Chemie", S. 574 ff., S. Hirzel Verlag, Stuttgart

35. W.E. Rosevear, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1651 (1931)

36. A. Streitwieser jr., Chemical Reviews 56, 571 (1956) "Solvolytic Displacement Reactions", S. 7 ff., Mc. Graw-Hill Book Company, 1962

37. a) A.A. Frost, R.G. Pearson, "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Kapitel 5, Verlag Chemie 1964

    b) H. Pelzer, E. Wigner, Z. Phys. Chem. B15, 445 (1932)

    c) G. Modena, U. Tonellato, Chem. Comm. 1968, 1676

38. R. Spaar, Dissertation Basel

39. A.O. Zoss, G.F. Hennion, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1151, (1941)

40. A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", S. 167, 3. Aufl. Longmans, 1962

41. a) Condal-Bosch, Chem. Ed. 41, A 325 - A 259 (1964)

    b) R. Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. IV, S. 101, B.I. Hochschultaschenbuch 92/92 a.

42. a) C.A. Grob, H.P. Fischer, H. Link, E. Renk, Helv. 46, 1190 (1963)

b) T. Shedlovsky in A. Weissberger "Technique of Organic Chemistry", Physical Methods, Vol. II, S. 1011, Interscience Publishers, Inc., 1946

43. A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", S. 193, 3. Aufl., Longmans 1963

44. E. Grundwald, S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 70, 846 (1948)

45. J.C. Traynard, Bull. Soc. chim. France 1962, 19

46. A.O. Zoss, G.F. Hennion, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1151 (1941)

47. K.J. Laidler, "Chemical Kinetics", Mc Graw-Hill Book Company, 1950

48. L.P. Hammet, "Physical Organic Chemistry", Kapitel 4, 1. Edition, Mc Graw-Hill Book Company, 1940

CURRICULUM VITAE

Ich, Rolf Nussbaumer, Sohn des Ernst, Kaufmann, und seiner Frau Charlotte geb. Grether, wurde am 2. November 1941 in Basel geboren. In meiner Geburtsstadt besuchte ich von 1948 - 1952 die Primarschule und anschliessend das Humanistische Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1961 die Maturitätsprüfung bestand.

Im Sommersemester 1961 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Studium der Chemie. Im Herbst 1963 legte ich das erste Vordiplom in den Fächern Mathematik, organische und anorganische Chemie ab. Das zweite Vordiplom mit den Fächern Physik und Zoologie bestand ich im Herbst 1965. Das Diplom für Chemie wurde mir im Frühling 1966 erteilt. Im Oktober des gleichen Jahres begann ich meine Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

H. Balli, M. Brenner, P. Buchner, H. Erlenmeyer, S. Fallab, M. Geiger-Huber, C.A. Grob, P. Huber, Th. Kaden, W. Kuhn, E. Miescher, H. Nüesch, A. Portmann, B. Prijs, T. Reichstein, P.W. Schiess, H. Seiler, Ch. Tamm, M. Thürkauf und R. Wizinger.